ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Done

1

ЯНВАРЬ - ФЕВРАЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1953

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 31
Отделение химических наук

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 1

А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ

ПЕРИОДИЧНОСТЬ В СТРОЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК И ЯДЕР АТОМОВ*

СООБЩЕНИЕ 1. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ЕЕ СВЯЗЬ С ТЕОРИЕЙ ЧИСЕЛ И С ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ АНАЛИЗОМ

1. Введение

Фундаментальный закон химии — периодический закон Менделеева — многообразен в своих проявлениях. Он теснейшим образом связан с теорией строения атома, а вытекающая из него периодическая система химических элементов представляет собой классификацию атомов по строению их электронных оболочек. Электронная теория строения атомов и химического сродства не могла и не может развиваться вне прямого и решающего участия в ней менделеевского закона и менделеевской системы. Вопрос о структуре периодической системы элементов был предметом многочисленных исследований, указанных нами в серии сообщений [1, 2, 3]. В этих сообщениях сжато, но довольно детально, уже были обсуждены те факты и положения, которые должны найти свое выражение в современном начертании системы элементов. В настоящей работе мы ограничиваемся результативным изложением структуры периодической системы в той степени, в какой это необходимо для понимания излагаемого ниже освещения системы, включающего в себя использование теории чисел и физико-химического анализа.

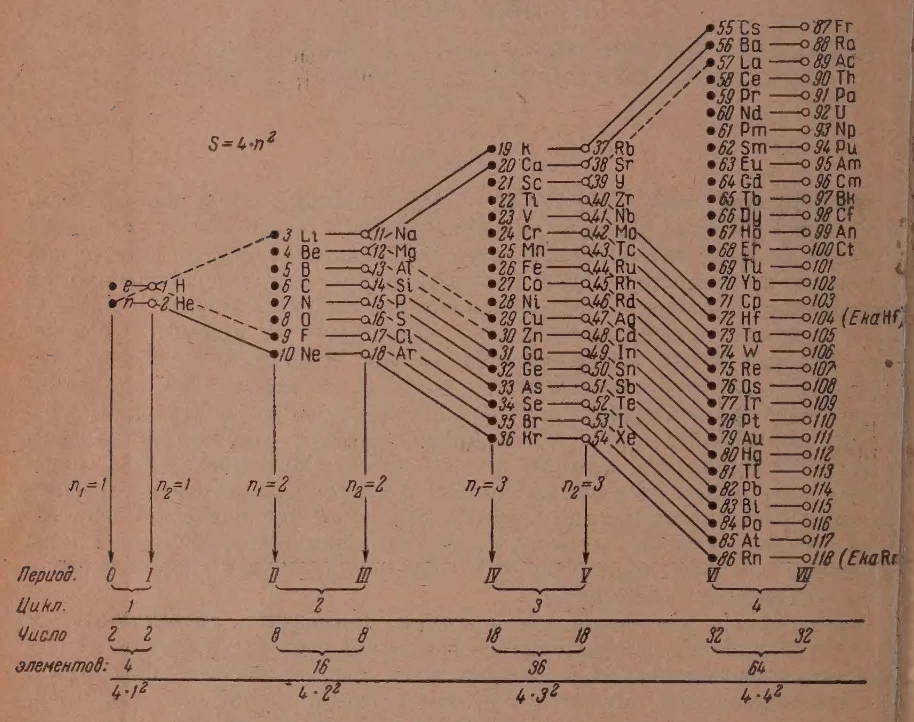
Характерное для современной химии применение математики как средства обобщения данных опыта не заменяет реальных физико-химических объектов фиктивными и абстрактными математическими понятиями. И в нижеприводимых выводах и в других разделах науки, как, например, в правиле фаз, имеющем дело с определенными числовыми соотношениями, целью является лишь отображение наблюдаемых химиком фактов моделями геометрии, а также описание их при помощи языка математики. Само собой разумеется, что систематизация и описание известных фактов при помощи терминов и методов математики не может привести и не приводит ни к чему большему, чем это дает опыт естествоиспытателя.

2. Структура периодической системы химических элементов

Рациональная структура периодической системы химических элементов включает в себя: а) нулевой период и нулевую группу элементов; б) подразделение системы на четные и нечетные периоды и на циклы, выражающие вторичную периодичность; в) эволюционное представление о природе химических элементов (протоэлементы → типические → элементы «достройки»). На фиг. 1 дано ступенчатое изображение системы, в котором черными кружками представлены элементы четных периодов

* Доложено на конференции, посвященной 30-летию Химико-технологического института им. Д. И. Менделеева, декабрь 1950 г., Москва.

и светлыми кружками — нечетных. Внизу даны выражения числа элементов в периодах и циклах, попарно объединяющих четные и нечетные периоды. Система доведена до центия ($z = 100$). То же может быть выражено и в клеточном начертании (фиг. 2). Толстая линия представляет собой разрыв; клетка, занимаемая водородом, опирается одновременно на клетки I и VII групп. В левой части даны периоды и циклы, внизу — актиноиды и лантаноиды. Подробное обоснование этих изображений системы, равно как и аргументация необходимости введения в систему электрона (e) и нейтрона (n), здесь не приводятся (см. [3]). Добавим, что в таблице (фиг. 2) даны атомные веса и включены (так же как и на фиг. 1) новые, открытые недавно, химические элементы афиний (An) и



Фиг. 1. Ступенчатое изображение системы

центий (Ct). Заполнение 6 d-оболочки кончается 104-м элементом *. В кон[ц]е системы находится атом благородно-газового типа, относящийся к нулево[й] группе, который правильно было бы назвать экарадоном (EkaRn). Все[г]о в настоящее время еще неоткрытыми являются 18 элементов, от центи[я] (100) до экарадона (118). Несомненно, как при их получении, так и при и[х] исследовании закон Менделеева будет играть ту же руководящую рол[ь], как это было и до настоящего времени.

3. Периодичность свойств химических элементов и теория чисел

Не подлежит сомнению, что именно теория чисел является той дисци[п]линой, которая позволяет наилучшим образом описать периодически[й] закон и периодическую систему в терминах математики, поскольку о[н]

* Сиборг предлагает назвать его экагафнием [4].

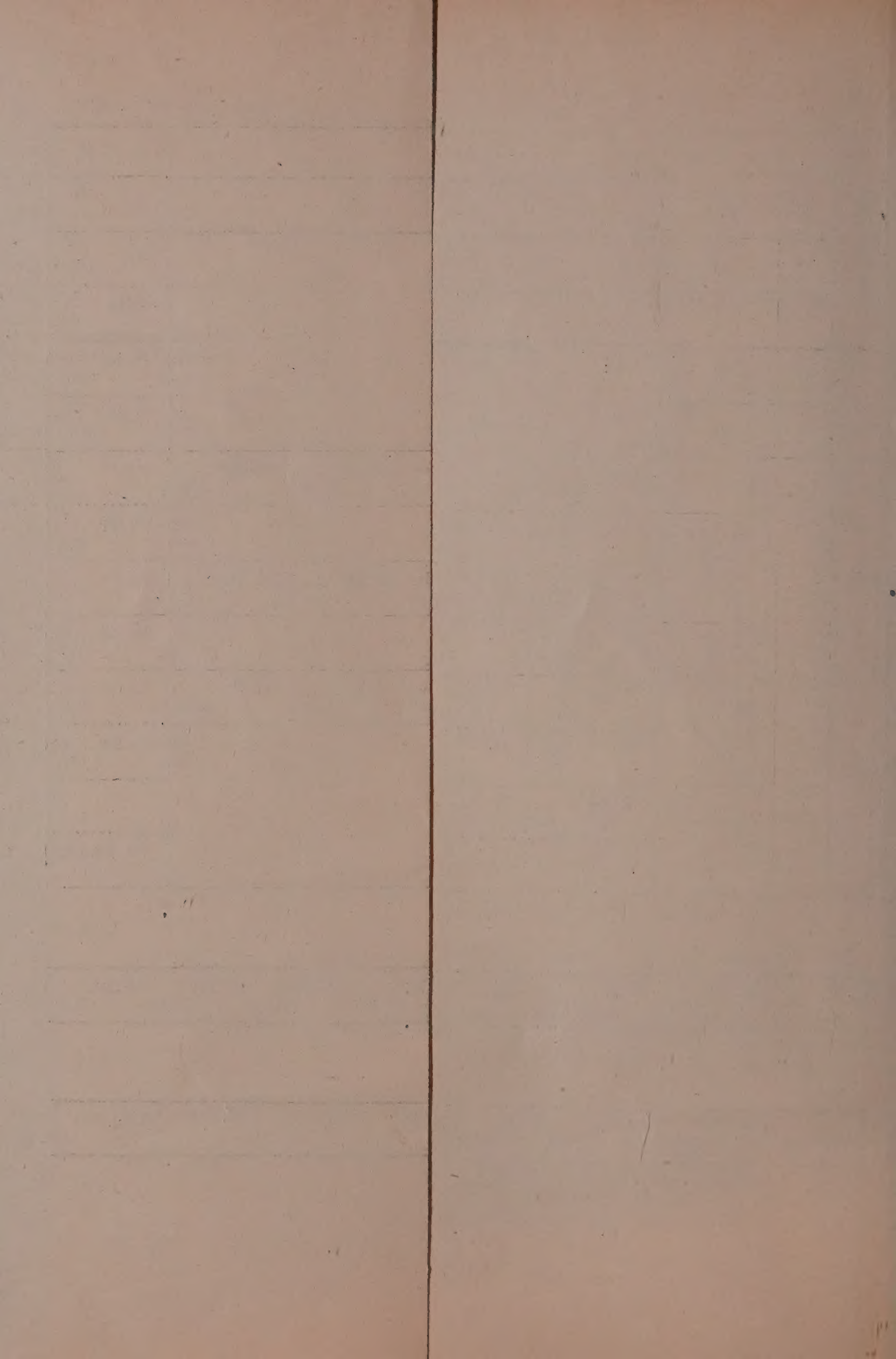
Цикл	Период.	Ряд	1	2	3	4
1	0	0				0 e
	1	I				1. H 1,008
2	2	II	3. Li 6,94	4. Be 9,013	5. B 10,82	6. C 12,01
	3	III	11. Na 22,997	12. Mg 24,32	13. Al 26,97	14. Si 28,0
3	4	IV	19. K 39,096	20. Ca 40,08	21. Sc 45,10	22. Ti 47,9
		V	29. Cu 63,57	30. Zn 65,38	31. Ga 69,72	32. Ge 72,
	5	VI	37. Rb 85,48	38. Sr 87,63	39. Y 88,92	40. Zr 91,2
		VII	47. Ag 107,88	48. Cd 112,41	49. In 114,76	50. Sn 118,7
4	6	VIII	55. Cs 132,91	56. Ba 137,36	57. La (лантаноиды)	72. Hf 178,
		IX	79. Au 197,2	80. Hg 200,61	81. Tl 204,39	82. Pb 207,2
	7	X	87. Fr 223	88. Ra 226,05	89. Ac (актиноиды)	
		XI	—	—	—	—

ЛА

57. La 138,92	58. Ce 140,13	59. Pr 140,92	60. Nd 144,27	61. Pm 147	62. Sm 150,43	63. Eu 15

А

89. Ac 227	90. Th 232,12	91. Pa 231	92. U 238,07	93. Np 237	94. Pu [239]	95. Am [2



является учением о прерывных величинах. Хотя Менделеев указал на это более полувека назад [5], до сих пор нет систематических попыток применения теории чисел в химии.

Использование математики в химии возможно благодаря принципу корреляции, устанавливающему соответствие математических образов и их преобразований физико-химическим объектам и их изменениям. Поэтому сначала установим подлежащие рассмотрению, соответствующие друг другу, понятия химии и математики. Курнаков, писавший [6], что «закон постоянных и кратных пропорций явился приложением учения о целых числах в химии», разделял представления Куммера [7], согласно которому «химия и теория чисел имеют своим принципом — хотя и в различных сферах бытия — одно и то же понятие о составе». Состав в химии выражается при помощи понятия об элементе, а элемент есть вид материи, которому отвечает определенное место в системе Менделеева. С этим определением вполне гармонирует определение, предложенное Кедровым [8]: «элемент есть вид атомов, занимающих одно и то же место в системе Менделеева».

Клетка в системе, обозначенная порядковым номером (менделеевским числом), и есть «паспорт» элемента, характеризующий его индивидуальную природу. Таким образом, понятию числа в математике соответствует понятие порядкового номера в химии или же номера клетки системы.

Из всех видов периодических зависимостей в химии наиболее совершенной и всеобъемлющей является именно система элементов. Имеется ли среди различных математических функций такая, которая была бы способна выразить наивысшую степень организации и взаимосвязи прерывных величин, обладала бы двойственным характером, отражающим собой представления о взаимодействии рассматриваемых величин, о единстве противоположностей в их характеристике и была бы построена на представлении о периодичности, причем не в смысле простой повторяемости, а периодичности в ее развитии на все более и более высоких уровнях, хотя бы и в абстрагированной форме, выявляющей, тем самым, переход количества в качество — функции, определяющей собой состав возникающих группировок?

Теория чисел позволяет дать ответ на поставленный вопрос. Пусть мы имеем натуральный ряд целых чисел от 1 до 120 (последний предел будет обоснован в дальнейшем):

$$1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 \ldots\ldots\ldots 120$$

В таком ряду определенные наборы чисел обнаруживают различные виды периодичности, как это можно видеть, например, для бернуллиевых чисел; повторяемость может быть самой различной. Какое же из возможных решений отвечает поставленным выше критериям? Прежде всего отпадает вариант простого механического повторения, так как основным требованием является возможность повторения, включающего в самом себе развитие, т. е. проходящего каждый раз на все более высоком уровне. Этому требованию отвечает, следующий по простоте после натурального ряда, ряд квадратов четных чисел: 2^2, 4^2, 6^2, 8^2..., соответствующий наборам чисел 4, 16, 36, 64..., т. е. периодичности определенных числовых циклов, закономерно растущих по мере удаления от начала ряда, чем и удовлетворяется поставленное выше требование.

Решение оставалось бы неполным, если бы в нем не было выражено важное, с точки зрения химика, представление о составе. Согласно теории чисел [9], всякое целое имеет не менее двух делителей — самого себя и единицу. Число, обладающее только двумя делителями является простым, большим же числом делителей — составным. В натуральном ряду чисел 4 является первым и простейшим составным числом. Поэтому вопрос о составе числовых группировок, циклически развивающихся

в натуральном ряду, сводится к вопросу о закономерной повторяемости простейшего составного числа, а именно четырех, как лежащего в начале и в основе. Он имеет простое и однозначное решение, так как приведенные выше наборы чисел и представляют собой n^2-кратное повторение четырех. Действительно, каждый из них выражается формулой $4 \cdot n^2$, где n — номер данной группировки по порядку от начала системы. Итак, ряд натуральных чисел содержит растущие циклы с числом членов (S), подчиняющимся простейшему и не сводимому к другим аксиомам или теоремам выражению, тесно связанному с математическим представлением о составе:

$$S = 4 \cdot n^2$$

Придавая значение $n = 1, 2, 3, 4$, находим $S = 4, 16, 36, 64$. Данное выражение симметрично и отвечает критерию четности или же двойственности.

Симметричность мы можем выразить условием, гласящим, что если основание системы равно 4, то и ее протяженность равна 4. Мы получаем систему чисел с количеством членов равным:

$$4 \cdot 1^2 + 4 \cdot 2^2 + 4 \cdot 3^2 + 4 \cdot 4^2 = 120.$$

Четность и двойственный характер рассматриваемой системы позволяют разбить каждый ее цикл на две половины. Аналогичную картину мы имеем в волне, складывающейся из двух полуволн. Назовем их числовыми периодами. Согласно определению, количество чисел в последовательном ряду периодов (попарно складывающихся в циклы) будет равно:

$$2,\ 2,\ 8,\ 8,\ 18,\ 18,\ 32,\ 32.$$

Рассматриваемая система, следовательно, образуется двумя числовыми лучами периодов — четным и нечетным (соответственно номерам периодов от начала системы). Остановимся на полученных результатах. Пользуясь теорией чисел и рассматривая закономерности в ряду целых чисел 1, 2, 3, 4, 5, 6 .... 120, мы пришли к выводу, что в пределах такого ряда:

а) имеется периодичность, выражаемая последовательным набором чисел 2, 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32;

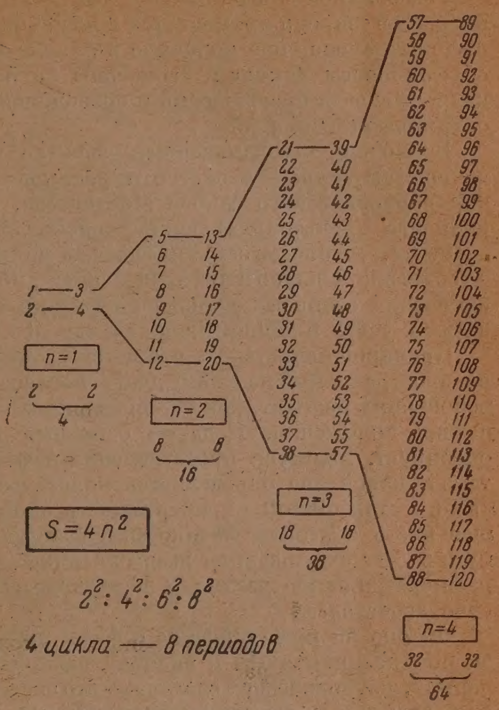
б) периоды, четные от начала и нечетные, попарно объединяются в циклы, содержащие группировки 4, 16, 36, 64, подчиняющиеся закону n^2-кратного повторения простейшего составного числа.

Такое математически обоснованное представление о периодичности заключает в себе не только повторяемость определенной группировки (n^2-кратное повторение простейшего составного числа четыре), но и рост циклов по мере их развития, а также выражает двойственный характер и симметричность структуры получающейся системы чисел, структуры, образованной двумя — четным и нечетным — лучами периодов. Нетрудно видеть, что здесь удовлетворены все требования, предъявляемые к математическому отображению периодической системы химических элементов, исходным пунктом которых является соответствие понятий элемент в химии — число в математике, сформулированные нами вначале. Остается только сделать заключительный шаг и построить последовательный ряд чисел от 1 до 120 в соответствии с результатами анализа математической периодичности, полученными выше (фиг. 3).

Сопоставление фиг. 1 и 3 подтверждает полное совпадение периодической системы чисел с развернутым вариантом периодической системы Менделеева. Структура обеих систем — тождественна. Все части обеих систем, в согласии с принципом корреляции, соответствуют друг другу: а) число — элемент; б) «полуволна» или числовой период — период системы элементов; в) числовой цикл — цикл системы элементов, попарно объединяющий периоды четный и нечетный.

Разумеется, как это подчеркивалось нами с самого начала, здесь имеется соответствие, а не тождество. Нет простого равенства математического

числа и менделеевского числа. Первое дает формальный номер по порядку от начала системы, второе — поскольку первые два элемента, электрон и нейтрон, обладают нулевыми менделеевскими числами — дает порядковый номер, равный заряду ядра. Однако и электрону и нейтрону как индивидам отвечают в математической системе числа 1 и 2. Поэтому-то имеет место сдвиг на два места в последовательности «химических» чисел сравнительно с «математическими», что не имеет ни принципиального, ни практического значения для математического выражения периодической системы элементов. Каков же физический смысл двух чисел, которые красной нитью проходят через всю обсуждаемую систему, 2 и 4?



Фиг. 3. Система чисел n^2-кратного повторения простейшего составного числа

Прежде всего обращает на себя внимание то, что 2 — это два возможных значения *спина* и 4 — это четыре квантовых числа s, p, d и f. Но более общим, и потому более правильным, объяснением является то, что 2 отражает собою двойственный характер системы элементов, простейшее же составное число 4 — число протоэлементов (электрон, нейтрон, протон, α-частица), лежащих в основании системы и входящих в состав атомов остальных элементов. Все изложенное выше применимо, разумеется, как к развернутому, так и к клеточному изображениям системы.

Понятие «система» шире понятия «периодический закон» в его общепринятой формулировке. Действительно, математический анализ ее структуры дает точное соответствие системы закону периодической зависимости свойств от места, занимаемого элементом в системе (менделеевская периодичность), но не только это одно. Из него же особенно выпукло вытекает и то, что сами периоды, циклически повторяясь, обнаруживают «периодичность периодов» или же вторичную периодичность, открытую впервые Бироном [10], никак не выражаемую формулировкой закона Менделеева и тесно связанную с общей структурой системы в соответствии с данными экспериментальной химии [2].

Все изложенное выше не является математическим выводом периодической системы химических элементов. Нельзя из абстрактных чисел вывести реальный физический закон. Кроме того, установленные в нашей работе соотношения отнюдь не призваны заменить периодический закон во всем его многообразии простыми математическими уравнениями; они направлены на освещение только одной, хотя и очень важной части проблемы, относящейся к структуре системы элементов. Мы имеем дело лишь с математическим выражением экспериментально найденного обобщения, но именно это и есть шаг на пути, приближающем нас к цели, поставленной Менделеевым,—нахождению точного выражения периодического закона и периодической системы химических элементов.

4. Физико-химический анализ и геометрия структуры периодической системы химических элементов Менделеева

Графическое представление различных физико-химических систем и процессов широко применяется в общей и физической химии. Наибольшее распространение оно получило в физико-химическом анализе Курнакова, объединившем химию и геометрию на основе принципов корреляции и непрерывности превращений и позволившем по-новому подойти к понятию о химическом индивиде.

Возможно, что дальнейшее развитие учения о сингулярных точках диаграммы состав — свойство откроет новые пути графической интерпретации периодического закона Менделеева, поскольку соответствие любого индивида (дальтонида) сингулярной точке совпадает с соответствием элемента, являющегося химическим индивидом, понятию особой точки в геометрии. Однако в настоящее время, по крайней мере без существенных изменений основных положений физико-химического анализа, рассчитывать на успех в данном направлении нельзя.

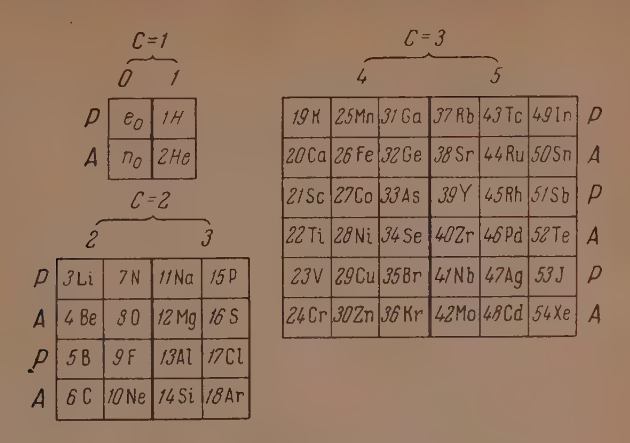
Причиной является то, что метод физико-химического анализа, успешно распространяемый на любые диаграммы состав — свойство, в своих строгих основаниях исходит, как это подчеркивал Курнаков [6], из термодинамических положений. Недаром основным представлением, с которым он оперирует, является представление о фазе, гомогенной и непрерывной, такой, какой она определяется классической термодинамикой. В тесной связи с этим принцип непрерывности превращений занимает главенствующее место в теории физико-химического анализа. Полученные строгим путем, с использованием вышеописанных понятий, основные положения, распространяются далее на неравновесные системы и нетермодинамические свойства.

Однако ни представление о фазе, ни принцип непрерывности превращений не применимы к анализу периодической системы элементов. Во-первых, периодическая система — это система атомов. Она относится в первую очередь к изолированным атомам и также не обладает никакой спецификой, свойственной статистическим множествам, т. е. фазам, как и любое обобщение, относящееся к строению атомов и молекул. Во-вторых, между различными элементами, по крайней мере в области доступных нам температур и давлений, нет равновесных состояний и нет непрерывного перехода, почему периодический закон не может быть выражен при помощи непрерывных функций. Поэтому и геометрия структуры периодической системы химических элементов должна быть геометрией прерывности. В этом существенное отличие от обычно применяемых методов физико-химического анализа. Но во всем остальном идеи, положенные Курнаковым в основу теории диаграмм состав—свойство, вполне применимы для решения вопроса о геометрическом представлении структуры периодической системы химических элементов.

Согласно принципу соответствия, понятию элемента в прерывно построенных геометрических фигурах соответствует элементарный квадрат или клетка. Следующее по сложности понятие, период, отвечает параллелограмму; число клеток в нем, равное его площади, и есть число элементов в периоде. Два пограничных между собою (четный и нечетный) периода, вместе взятые, образуют единый цикл системы. Таким образом, циклу в системе химических элементов в геометрии отвечает квадрат, составленный из двух — правого и левого — параллелограммов; его симметрия отображается его квадратным начертанием, поэтому число клеток в нем, равное числу элементов, определяется квадратичным выражением: $S = 4n^2$, где n — ряд целых чисел.

Исходя из этого соответствия химических элементов и структурных частей периодической системы прерывным геометрическим образам, мы можем построить для каждого из циклов соответствующие изображения

(фиг. 4 и 5). В каждом из квадратов клетки, отвечающие элементам, расположены в порядке менделеевских чисел элементов. «Анизотропия» каждого квадрата состоит в том, что четные и нечетные номера клеток



C=1

	0	1
P	e_0	1H
A	n_0	2He

C=2

	2		3	
P	3Li	7N	11Na	15P
A	4Be	8O	12Mg	16S
P	5B	9F	13Al	17Cl
A	6C	10Ne	14Si	18Ar

C=3

4			5			
19K	25Mn	31Ga	37Rb	43Tc	49In	P
20Ca	26Fe	32Ge	38Sr	44Ru	50Sn	A
21Sc	27Co	33As	39Y	45Rh	51Sb	P
22Ti	28Ni	34Se	40Zr	46Pd	52Te	A
23V	29Cu	35Br	41Nb	47Ag	53J	P
24Cr	30Zn	36Kr	42Mo	48Cd	54Xe	A

Фиг. 4. Изображения циклов

C=4

	6				7			
P	55Cs	63Eu	71Cp	79Au	87Fr	95Am	103	111
A	56Ba	64Gd	72Hf	80Hg	88Ra	96Cm	104	112
P	57La	65Tb	73Ta	81Tl	89Ac	97Bk	105	113
A	58Ce	66Dy	74W	82Pb	90Th	98Cf	106	114
P	59Pr	67Ho	75Re	83Bi	91Pa	99	107	115
A	60Nd	68Er	76Os	84Po	92U	100	108	116
P	61Pm	69Tu	77Ir	85At	93Np	101	109	117
A	62Sn	70Yb	78Pt	86Rn	94Pu	102	110	118

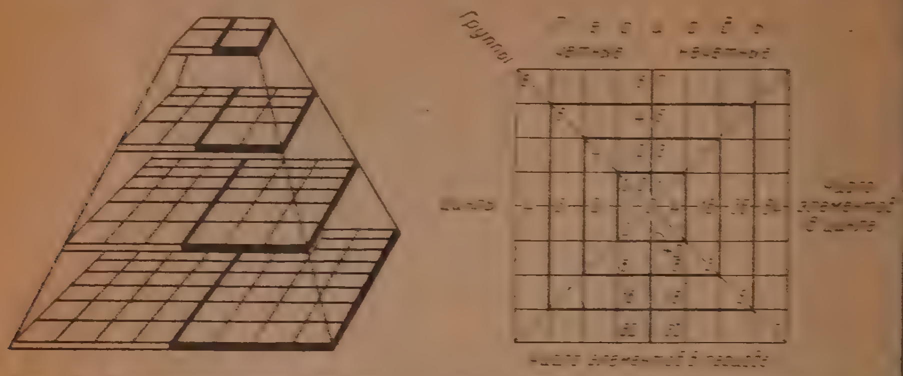
Фиг. 5. Изображение цикла

(менделеевские числа) объединяются в попеременно идущих горизонтальных столбцах, объединяющих таким образом артиады и периссады Щукарева [11] (обозначения *A* и *P*). Над каждым квадратом дан номер цикла (*C*), над каждым параллелограммом — номер периода.

По числу рассматриваемых переменных видно, что полное изображение системы не осуществимо на плоскости и может быть дано только в пространстве. Пространственной фигурой, включающей в себя в качестве сечений квадраты, параллельные плоскости основания и находящиеся друг от друга на расстояниях, пропорциональных емкости циклов, является усеченная тетрагональная пирамида (фиг. 6), обладающая симметрией, характерной для структуры периодической системы элементов Менделеева, и состоящая из двух, зеркально симметричных половин, относящихся к четным и нечетным периодам.

Это объемное изображение может быть спроектировано на плоскость основания. Полученная таким образом фигура и представляет собой геомет-

рическое выражение структуры периодической системы элементов (фиг. 7). Как при рассмотрении этого рисунка, так и предыдущих, разумеется, следует иметь в виду, что они относятся к геометрическому выражению системы и отнюдь не призваны подменить собой развернутую и табулированную формы системы (см. раздел 2).



Фиг. 6. Пространственное изображение системы

Фиг. 7. Проекция пространственного изображения системы на плоскость основания

В данном на фиг. 4 геометрическом образе представлена взаимосвязь элементов, периодов и циклов, а по диагонали — и групп. Границы циклов выделены жирной чертой. Все остальные обозначения даны непосредственно на фигуре. Такая диаграмма позволяет самым наглядным образом графически представить взаимную связь всех понятий, используемых в построении периодической системы.

В том же смысле слова, как по Курнакову [6], любая диаграмма «состав — свойство» является замкнутым комплексом, также и выделенная нами «диаграмма периодической системы химических элементов» представляет собой замкнутую диаграмму.

Геометрическая интерпретация периодической системы находится в полном согласии с выражением системы в терминах теории чисел. Система предстает перед нами в виде гармонически развитого, обладающего стройной и логичной структурой единого целого, как это и должно отвечать духу и смыслу термина «система»; ее принципиальная завершенность очевидна; незавершены только открытия новых элементов, в открытии которых она, как и ранее, будет служить путеводной нитью исследования. Все изложенное выше служит осуществлению призыва Менделеева — дать математические выражения системы при помощи теории чисел и геометрии прерывных величин.

Выводы

1. Приведено горизонтальное и клеточное изображение периодической системы химических элементов:

а) включающее нулевой период (электрон, нейтрон) и нулевую группу (нейтрон, He, Ar, Ne, Kr, Xe, Rn, экарадон);

б) подразделенное на периоды и циклы, являющиеся выразителями вторичной периодичности;

в) водородную «клетку», примыкающую к I и VII группам.

2. Показано, что структура периодической системы Менделеева может быть описана при помощи теории чисел и дано применение физико-химического анализа Курнакова к геометрическому изображению периодической системы.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР
и
Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
27.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский, ДАН 80, № 3, 365 (1951).
2. А. Ф. Капустинский, ДАН 80, № 5, 755 (1951).
3. А. Ф. Капустинский, ДАН 81, № 1, 47 (1951).
4. G. Seaborg, J. Katz, W. Manning, The transuranium Elements, Part II, 1949.
5. Д. И. Менделеев, Избранные сочинения 2, 432, 1934.
6. Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, 1928.
7. K. Kummer, J. de mathématiques pures et appliquées 16, 447, 1851.
8. Б. М. Кедров, Развитие понятия элемента от Менделеева до наших дней, ГТТИ, 1948.
9. И. М. Виноградов, Основы теории чисел, ОГИЗ, 1938.
10. Е. В. Бирон, ЖРХО 47, 964 (1915).
11. С. А. Щукарев, ЖОХ 19, № 1, 3; № 3, 380, 391 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 1

А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ

ПЕРИОДИЧНОСТЬ В СТРОЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК И ЯДЕР АТОМОВ

СООБЩЕНИЕ 2. КЛАССИФИКАЦИЯ ЯДЕР АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ УПАКОВОЧНОГО ЭФФЕКТА И СЛОИСТОЕ СТРОЕНИЕ АТОМНОГО ЯДРА

1. Введение

Исключительные успехи в экспериментальной химии и физике ядра все еще не находятся в должном соответствии с развитием теории строения ядер. Хотя протонно-нейтронная теория Иваненко и является общепризнанной, но для более детального исследования продолжают пользоваться разноречивыми представлениями, каждое из которых применяется преимущественно для разрешения специального круга вопросов. Таковы ядерные модели: 1) из независимых частиц; 2) то же в высшем приближении (Хартри); 3) из гелионов; 4) аналогичная твердому телу; 5) аналогичная жидкой капле. Недавно Ферми [1] отмечал, что «различные модели ядра хорошо описывают различные его особенности; ни одна из простых моделей в отдельности на объясняет всех свойств ядра». Не склонен к оптимизму и Джевонс [2], утверждающий, что «о многих, если не о большинстве, существующих экспериментальных данных можно сказать, что они находятся в очень слабом «соответствии» с теорией». Не будет преувеличением констатация отсутствия общей, единой точки зрения, удовлетворяющей различным экспериментальным данным в той мере, в какой мы имеем это для электронных оболочек атома. На данной стадии исследования — стадии искания общей теории — полезными и даже необходимыми являются сопоставления различных, экспериментально установленных, свойств ядер, попытки установления имеющихся здесь, хотя бы и приближенных, количественных зависимостей, выявление отвечающих им классификационных схем и структурных моделей — всего того, что может явиться средством для углубленного и всестороннего развития исследования данной проблемы.

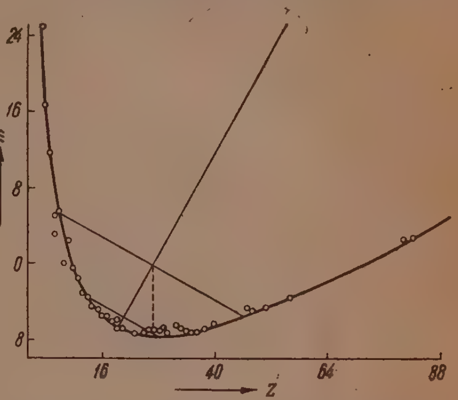
В сущности говоря, именно в этом направлении и шли работы ряда исследований Спицына [3], Селинова [4], Саркисова [5], Чердынцева [6], Знойко [7] и др.

Они с несомненностью вскрыли существование периодических зависимостей в сердцевине атома и показали, что периодические свойства могут быть самыми различными, причем найденные ими ядерные периодичности отнюдь не являются простым повторением периодичности электронного окружения.

В настоящей работе (см. также сообщение 1) мы поставили перед собой задачу проанализировать возможность существования периодичности, отвечающей слоистому строению ядра, и привести ее в связь с законом Менделеева.

2. Правило прямолинейного диаметра кривой упаковочного эффекта

В теории строения атома существенную роль играет рассмотрение кривой упаковочного эффекта, позволяющей сравнивать между собой относительную стабильность ядер. Эта плавная кривая не подвергалась, однако, математическому анализу, способному связать между собой те характерные точки, которыми определяется ее положение в системе координат — упаковочный эффект m и порядковый номер z (фиг. 1). А между тем, следуя этим путем, как будет показано ниже, можно не только привести эту кривую в связь с аналогичными кривыми, выражающими другие физико-химические функциональные зависимости, но и придти к некоторым обобщениям, существенным для классификации атомов.



Фиг. 1. Зависимость упаковочного эффекта m от порядкового номера z для наиболее распространенных изотопов химических элементов

Обратимся к наиболее характерным для каждого данного элемента атомам, а именно к изотопам, наиболее стабильным и распространенным в природе. Именно к ним, в первую очередь, относятся дальнейшие выводы. Сразу же отметим исключительное положение бериллия, который, как на это обратил внимание Чердынцев [6], обладает наиболее распространенным изотопом Be^{9}_{4}, вопреки общему правилу о бо́льшей распространенности четных изотопов (распространенность Be^{8}_{4} — 0,05%).

По имеющимся сводкам [8] на фиг. 1 представлена зависимость упаковочного эффекта m не от массового числа, как это обычно принято делать, а от порядкового номера (менделеевского числа) z. Очевидная симметрия этой кривой побуждает применить к ее анализу метод, впервые развитый для физико-химических кривых подобного типа Алексеевым [9], установившим правило прямолинейного диаметра для взаимной растворимости жидкостей. Позже подобное же правило было использовано Кальете и Матиасом [10] для нахождения критических объемов.

Кривая на фиг. 1 проведена нами таким образом, что обе ее ветви являются строго симметричными по отношению к прямолинейному диаметру, проходящему через точку ее экстремума. Экспериментальные значения упаковочного эффекта (фиг. 1) совпадают с проведенной таким образом кривой или же незначительно отклоняются от нее. Заметим, что отклонения в данном случае меньше, чем это имеет место для таких классических примеров применения правила прямолинейного диаметра как системы сероуглерод — метанол или триэтиламин — вода. Назовем так же, как это делается в правилах Алексеева — Кальете — Матиаса, линии, перпендикулярно пересекающие диаметр и соединяющие попарно соответствующие точки обеих ветвей кривой, коннодами.

Рассматривая фиг. 1, приходим к следующим выводам:

а) прямолинейный диаметр проходит через характеристическую точку, точку экстремума кривой, отвечающую порядковому номеру 20 (кальций). Изотоп Ca^{40}_{20} характеризуется равенством чисел всех трех составных частей атома: 20 электронов, 20 протонов, 20 нейтронов. Эту первую характеристическую точку назовем *критической точкой* кривой упаковочного эффекта;

б) верхняя ветвь кривой относится к атомам элементов, стоящих в системе Менделеева до кальция; их общим свойством является равенство числа протонов числу нейтронов; лишь для некоторых изотопов максимальной распространенности (литий, фтор, натрий) имеется избыточный нейтрон. Назовем такие однородные по числу протонов и нейтронов атомы гомонуклонами, а отвечающую им верхнюю ветвь, ветвью гомонуклонов;

в) нижняя ветвь относится к атомам элементов, стоящих после кальция. Для них число нейтронов чем далее, тем значительнее превышает число протонов. Назовем такие неоднородные атомы гетеронуклонами, а отвечающий им участок кривой—ветвью гетеронуклонов.

Вышеизложенное позволяет придти к обобщению, которое может быть названо правилом прямолинейного диаметра кривой упаковочного эффекта (в координатных осях упаковочный эффект — порядковый номер): кривая упаковочного эффекта представляет собой геометрическое место точек, равноудаленных от прямолинейного диаметра, проходящего через критическую точку упаковочного эффекта (Ca_{20}^{40}).

Другой формулировкой правила, эквивалентной вышеприведенной, является следующая: геометрическое место середин коннод, проведенных через фигуративные точки ветви гомонуклонов и ветви гетеронуклонов, есть прямая, проходящая через критическую точку упаковочного эффекта, $z = 20$ (Ca).

Уравнение прямолинейного диаметра для данного случая:

$$\frac{m_1 + m_2}{2} = 0{,}85z - 22, \qquad (1)$$

где m_1 и m_2 — соответствующие друг другу, т. е. находящиеся на концах одной и той же конноды, фигуративные точки (гомонуклоны и гетеронуклоны).

Переходя к рассмотрению электронных оболочек атомов гомонуклонов и атомов гетеронуклонов, легко убедиться в существовании следующей правильности: атомы всех элементов, стоящие в системе Менделеева до кальция, обладают только s- и p-электронами, следующие же после кальция могут обладать s- p-, d- и f-электронами. Это может быть выражено схемой (табл. 1).

Таблица 1

Ядерная характеристика	Гомонуклоны ⟵	Критическая точка кривой упаков. эффекта	Гетеронуклоны ⟶
Электронная характеристика	s,p-электроны ⟵	Ca_{20}^{40}	s,p,d,f-электроны ⟶

Рассматривая полученный результат, нельзя не придти к выводу о том, что между строением электронной оболочки и типом ядерного состава имеется определенное соответствие.

Выше мы говорили о первой характеристической точке. Покажем, что анализируемая кривая обладает второй характеристической точкой. Поскольку прямолинейный диаметр не перпендикулярен осям координат, постольку кривая упаковочного эффекта обладает минимумом, в котором производная m по z меняет знак. Назовем точку минимума второй критической точкой кривой упаковочного эффекта; ее значение может быть найдено как непосредственно из графика (фиг. 1), так и при помощи

уравнения (1). Действительно, для нулевой (т. е. пересекающей нулевой уровень упаковочного эффекта) конноды:

$$\frac{m_1 + m_2}{2} = 0 \qquad (2)$$

Подставляя уравнение (2) в уравнение (1), находим то же, что дает непосредственное нахождение минимума по графику (фиг. 1), а именно $z = 26$. Это и есть порядковый номер элемента, отвечающего условию минимума, а именно — железа.

Среди всех возможных коннод существуют две особого значения: описанная только что нулевая коннода $\left(\frac{m_1 + m_2}{2} = 0\right)$ и проходящая через минимум кривой ($z = 26$) минимальная коннода. Они не являются разобщенными, напротив, как видно из рисунка, они взаимно связаны: перпендикуляр из минимума ($z = 26$) минимальной конноды проходит через середину нулевой конноды. Они образуют, таким образом, единую систему. Отвечающие этим двум особым коннодам четыре точки являются особенными точками кривой упаковочного эффекта; их значения $z = 6, 12, 26, 46$ — порядковые номера атомов углерода, магния, железа и палладия. Как известно, одной из форм выражения периодического закона Менделеева является кривая атомных объемов. Вышеприведенные же четыре элемента занимают минимальные положения на этой кривой; они находятся в середине соответствующих периодов системы Менделеева. Мы видим, что все четыре особенные точки кривой упаковочного эффекта принадлежат атомам минимального объема в периодической системе, а поскольку атомные объемы определяются размерами электронного окружения ядра, мы вновь приходим к выводу о существовании глубокого соответствия между ядерной характеристикой атома и электронного окружения ядра.

3. Ядра гомонуклоны и ядра гетеронуклоны

Вышеприведенный анализ кривой упаковочного эффекта является только первым и, притом, довольно грубым подходом к решению общей проблемы соответствия между свойствами ядра и электронной оболочки атома; он не затрагивает ни вопроса о четности и нечетности порядковых номеров, ни тонких вопросов изотопии, ни способности атомов к различного типа распаду. Однако он позволяет сделать существенный шаг вперед, поскольку дает нам знание количественной закономерности, правила прямолинейного диаметра, приводящей в связь характеристические точки кривой упаковочного эффекта с точками минимума кривой атомных объемов, а также связь ядерных характеристик с характеристиками электронного окружения атома.

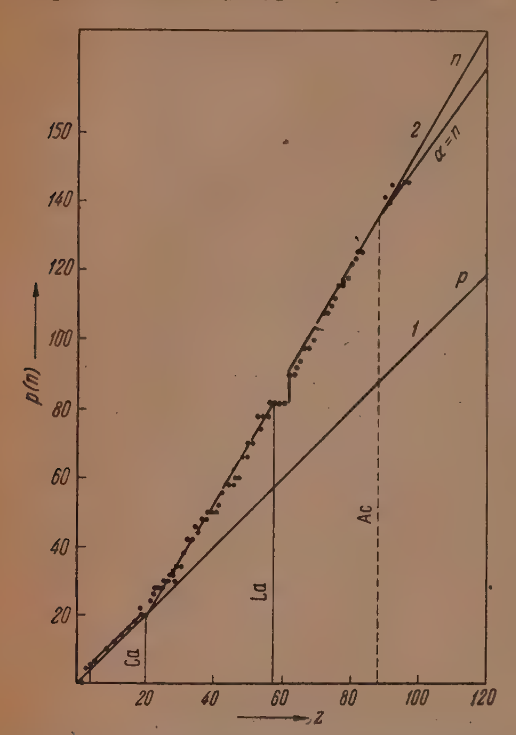
Следует подробнее остановиться на делении атомов преобладающих изотопов элементов на гомонуклоны и гетеронуклоны. Хотя оно и не имеет абсолютного характера (см. например, Be_4^9), но дает, в основных чертах, правильную классификацию элементов с точки зрения нуклонной теории ядра и еще раз подчеркивает особую роль кальция (Ca_{20}^{40}).

С этой точки зрения вряд ли можно считать возможным проведение единой кривой в осях координат z и отношения чисел протонов p и нейтронов n. Естественнее было бы рассматривать ее как состоящую из двух разных ветвей: одной, относящейся к элементам гомонуклонам, другой —к гетеронуклонам, а установленное Спицыным [11] уравнение (3)

$$\frac{n}{p} = 1{,}13 + 0{,}057 \cdot z \qquad (3)$$

считать уравнением гетеронуклонов.

Представляется интересным детальнее проследить ход изменения чисел протонов и нейтронов в ядре от порядкового номера z. Как видно из фиг. 2, это дает только приближенную характеристику атомов, позволяющую, однако, провести вполне определенную границу между разными типами ядер. На этой фигуре, по материалам сводных таблиц [12] даны числа протонов (p) и нейтронов (n) ядра на оси ординат, против числа протонов на абсциссе (т. е. порядкового номера z), для атомов системы Менделеева (наиболее распространенных, стабильных или же обладающих наибольшим периодом полураспада ядер). В данных координатных осях линия *1*, разумеется, является прямой (линия протонов). Точки, нанесенные для линии *2*, числа нейтронов. Здесь отчетливо выявляется деление ядер на гомонуклоны и гетеронуклоны. Как известно, число актиноидов предполагается равным числу лантаноидов и линии могут быть продолжены лишь до предполагаемого конца системы Менделеева ($p = 118$). Фиг. 2 (линия *2*) отчетливо показывает наличие трех разрывов монотонного изменения — около лития и бериллия ($p = 4$), кальция ($p = 20$) и лантана ($p = 56$), что, согласно α-частичной модели, соответствует числам частиц 2, 10, 28 и 60 в конце линии.



Фиг. 2. Ход изменения чисел протонов p и нейтронов n в ядре с ростом порядковых номеров z для наиболее распространенных изотопов

N	1	2	3	4
α	2	8	18	32
p	4	16	36	64

Указанные разрывы сплошности линий диаграммы не являются случайными и, поскольку речь идет о ядерных свойствах, могут быть объяснены только резкими изменениями в строении ядра, происходящими по мере комплектования его нуклонами. Попытке такого объяснения посвящается следующий раздел работы.

4. Периодичность строения ядра, обусловленная его слоистым строением

Для объяснения различных свойств атомов, в особенности в области химии изотопов, наиболее плодотворной оказалась теория строения ядра из α-частиц, впервые высказанная еще в 1927 г. Рэзерфордом и далее, в различных направлениях, развитая Чердынцевым [6], Спицыным [13], Гапоном [14], Саркисовым [5] и другими исследователями. Исходя из основных идей этой теории, рассматривая α-частицы в ядре как монолитные корпускулы, образованные парами нейтронов и протонов, можно объяснить разрывы сплошности линий на фиг. 2 при помощи следующей гипотезы о слоистом строении ядра.

Так называемый «запрет «Паули», сформулированный вначале по отношению к электронам, позже был распространен также на нуклоны, но оказался не применимым, равно как и статистика Ферми, к α-частицам. Будет ли развит в дальнейшем другой метод теоретической физики, допускающий прямое использование этого принципа для гелионов, или он будет сформулирован в несколько иной форме, все равно очевидной является потребность разработки теоретического метода «отбора» частиц по их энергетическим характеристикам. Представляется интересной попытка применения этого принципа в его простой и не усложненной форме к классификации гелионов. Постулируя, что α-частицы играют в ядре роль монолитных (единых) корпускул, энергетическая характеристика которых дается набором четырех квантовых чисел, аналогичных квантовым числам электронной химии, мы приходим к результатам, находящимся в хорошем соответствии с фактами, графически представленными на фиг. 2.

Допуская, что на α-частицы распространяется принцип запрета, аналогичный принципу запрета для электронов и нуклонов, мы тем самым утверждаем, что в ядре не может быть двух гелионов, обладающих одинаковыми четырьмя энергетическими (квантовыми) характеристиками. Вычисляя так, как это обычно делается в квантовой теории, число возможных группировок в каждом слое («квантовом уровне»), получаем (см. табл. 2) числа α-частиц в первом, втором, третьем и четвертом слоях 2, 8, 18 и 32, что соответствует общему числу гелионов 2, 10, 28 и 60 или же числу протонов 4, 20, 56 и 120, что в точности совпадает с порядковыми номерами элементов, отвечающих разрывам сплошности на фиг. 2 * (табл. 2).

Таким образом, гипотеза о слоистой гелионной структуре удовлетворительно поддерживается фактами. Очевидно, ядра обладают четырехслойным строением, причем в первом слое может быть не более 2 α-частиц, во втором — 8, в третьем — 18 и в четвертом 32.

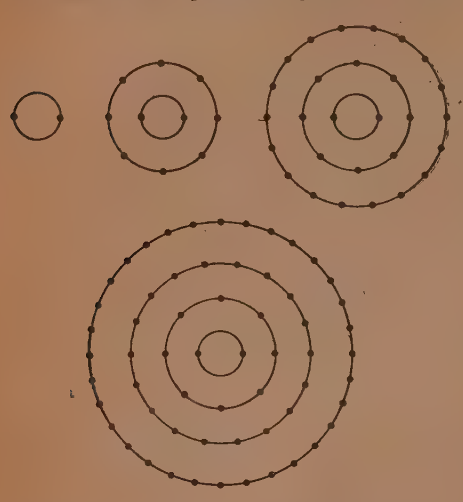
Таблица 2

Квантовый уровень	1	2	3	4
Число α-частиц в каждом слое	2	8	18	32
Общее число α-частиц в ядре	2	10	28	60
Общее число p в ядре	4	20	56	120
Числа протонов в ядре, отвечающие разрывам сплошности прямой на фиг. 2	4	20	56	(120)
Число p в каждом слое	4	16	36	64

Слоистость ядра определяется его гелионным составом; α-частицы составляют как бы «скелет», структурой которого, в первую очередь, определяется строение сердцевины атома. Найтроны, повидимому, играют в ядре роль связующих частиц между гелионами. Быстрый рост их числа приводит к тому, что уже у актиния их число становится равным числу α-частиц. Возможно, что при этом возникает структура, подобная структуре NaCl в твердом теле, когда α и n, шахматно чередуясь в пространстве, равномерно и плотно выполняют объем. Такое расположени является пограничным; дальнейшее повышение «концентрации» нейтронов делает ядро нестабильным. И действительно, эта черта является ха-

* Рассмотрение изотопного состава химических элементов уже давно побудило Бетэ и Бэчера [15] и, позже, Майер, Нордгейма, Хакселя и других высказать предположение о наличии ряда замкнутых протонно-нейтронных оболочек в ядре. Оно здесь не обсуждается, поскольку высказанная ими гипотеза о присутствии протонно-нейтронных группировок в ядре в 20, 50, 82 и 126 частиц не является достаточно обоснованной и не дает возможности последовательного развития теории зонального строения ядра, находящейся в непосредственной связи с теорией строения электронных оболочек атома. Сводка литературы по этому вопросу дана в заметке Дакворта [16].

рактерной для трансуранидов (актиноидов). Можно думать, что после рубежа, отмеченного на фиг. 2 пунктиром, линия *2* претерпевает излом и идет так, как показано для $\alpha = n$. Тенденция к дальнейшему накоплению нейтронов приводит к рубежу $p = 118$, к концу периодической системы, и существование ядер делается далее энергетически невозможным. Разумеется, этим не исключается существование иных, более сложных форм материи, например сложных многоядерных оборазований, аналогичных многоядерным координационным соединениям в химии комплексов. Но они выходят за рамки периодической системы атомов элементов.



Фиг. 3. Периодическая (слоистая) модель атомного ядра. Заполнение первого, второго, третьего и четвертого слоев α-частицами

Если в структуре ядра мы находим слой, отвечающий лантаноидам в строении атома, то актиноидам отвечает не образование особого слоя, а наступление неравновесных состояний между α-частицами и нейтронами. Таким образом, аналогия между лантаноидами и актиноидами является неполной, обусловленной различными причинами. И действительно, в то время как первые стабильны, вторые характеризуются неустойчивыми ядрами.

Здесь вновь мы приходим к интересным сопоставлениям структуры ядра и структуры электронного окружения. Так же как электронное окружение атомов инертных газов представляет собой законченные стабильные слои, в ядре мы имеем законченные стабильные слои гелионов (фиг. 3). Число протонов в этих слоях соответствует числу элементов в попарных группировках (циклах) системы Менделеева (4, 16, 36, 64), а число α-частиц в них — числу элементов в периодах (2, 8, 18, 32). Последний вопрос будет предметом обсуждения в следующем разделе.

5. Связь строения ядра со строением электронных оболочек атомов

Настоящий раздел посвящен вопросу о соответствии строения электронной оболочки атомов строению атомного ядра. Сопоставим циклы и периоды системы Менделеева, определяемые слоистым расположением электронов в атоме, и периоды ядра, определяемые числом гелионов (а также входящих в их состав протонов) в каждом слое в ядре. В табл. 3 даны для каждого цикла число элементов, равное числу электронов, поскольку порядковый номер равен числу электронов в атоме, и число протонов в слое ядра (ср. табл. 2).

Таблица 3

Цикл	1	2	3	4
Число элементов в цикле (число электронов)	4	16	36	64
Число протонов в слое ядра	4	16	36	64

Соответствие настолько полное, что комментарии излишни. Цикличность системы элементов Менделеева соответствует цикличности ядер атомов: 4 слоя ядра — 4 цикла системы.

Сопоставим теперь число элементов в периоде с числом гелионов ядра в каждом слое (табл. 4.)

Таблица 4

Периоды	0 и 1	2 и 3	4 и 5	6 и 7
Число элементов в периоде	2 и 2	8 и 8	18 и 18	32 и 32
Число гелионов в слое ядра	2	8	18	32

Мы видим, что каждый четный и нечетный период содержит число элементов, равное числу гелионов в периоде ядра. Результаты этих сопоставлений могут быть сформулированы в виде следующих положений.

1. Циклы системы элементов Менделеева соответствуют слоям (циклам) ядра, а число элементов (электронов) в цикле равно числу протонов в каждом гелионном слое ядра.

2. Периоды системы Менделеева попарно определяются числом гелионов в слое ядра.

Таким образом, несомненным является вывод: структура периодической системы химических элементов, а следовательно, и слоистое расположение электронов в атоме находятся в точном и ясном соответствии со структурой системы атомных ядер, со слоистым расположением частиц, входящих в состав ядра. Возможно, что строение электронных оболочек атома определяется прежде всего ядерными силами, определяется строением ядра.

Следует отметить характерную особенность в периодичности ядра, обусловленную тем, что состав ядра существенно отличается от состава атомных оболочек. Периодичность в системе Менделеева главным образом обусловлена периодичностью в электронном окружении, поскольку именно от него зависят химические свойства. Элементы же, обладающие электронными оболочками, начинаются только с водорода, т. е. «запаздывают» на 2 места (нулевой период) сравнительно с началом системы. Именно поэтому и имеет место лишь соответствие, а не тождество в характеристиках периодичности ядра и оболочки: «химические» (электронные) периоды и циклы начинаются всегда на два места раньше, чем это имеет место в ядре. Так, например, то, что мы имели для Be_4, повторяется и с Ca_{20}: предыдущий слой электронов заканчивается у Ar_{18} и только через два места идет завершение гелионного слоя, имеющееся у Ca^{40}_{20}, после которого начинается новый слой в ядре*. То же происходит и далее: Ba_{56}, стоящий на два места после Xe_{54}, является границей заполнения третьего слоя гелионов в ядре.

Междунуклонные силы в ядре весьма велики и намного превосходят более слабые взаимодействия, господствующие вне ядра. В ядре нет поэтому незаполненных уровней и их достройки. Эти более тонкие нюансы существуют лишь в электронном окружении атома, составляют его

* Интересно отметить, что существование в ядре замкнутой оболочки, содержащей 20 нейтронов и 20 протонов, отвечающей ядру Ca^{40}_{20}, непосредственно дается также и методом Хартри, как это было показано Вигнером и Баркасом [17].

специфику и, повидимому, не корреспондируют структурным особенностям ядер. Однако этот вопрос должен быть предметом дальнейших исследований.

Выводы

1. Предложено правило прямолинейного диаметра кривой упаковочного эффекта, согласно которому эта кривая представляет собой геометрическое место точек, равноудаленных от прямолинейного диаметра, проходящего через критическую точку упаковочного эффекта (Ca_{20}^{40}). Дано уравнение прямолинейного диаметра в его зависимости от порядкового номера. Показано, что характеристические точки, определяющие положение кривой упаковочного эффекта, совпадают с точками минимальных значений кривой атомных объемов.

2. При помощи понятий о ядрах гомонуклонах (равное число протонов и нейтронов) и гетеронуклонах (число нейтронов превышает число протонов) рассмотрено соответствие между составом ядра и электронным окружением ядра.

3. На основании рассмотрения разрывов сплошности на диаграмме число нуклонов — порядковый номер высказана гипотеза о слоистом строении ядра с максимальным числом гелионов (в слоях) 2, 8, 18 и 36.

Сделана попытка обобщить «принцип запрета» на гелионную модель ядра для объяснения существования четырех слоев гелионов в ядре.

4. Установлено наличие соответствия четырех циклов системы элементов Менделеева четырем слоям в структре ядра и числа элементов в периодах числу протонов (входящих в состав гелионов) в слоях ядер. Приведена в связь периодичность в структуре электронных оболочек с периодичностью слоев в ядре атома.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР
и
Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
27.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Ферми, Ядерная физика, ИЛ, 1951.
2. К. Джевонс, Энергетические уровни ядер, ИЛ, 1950.
3. В. И. Спицын, ДАН **71**, № 6, 1053 (1950).
4. И. П. Селинов, Атомные ядра и ядерные превращения, 1, ГТТИ, 1951; Усп. физ. наук **44**, вып. 4, 511 (1951).
5. Э. С. Саркисов, ЖФХ **25**, № 12, 1397 (1951).
6. В. В. Чердынцев, Труды Гос. радиевого ин-та, 3, 101 (1937).
7. А. П. Знойко, ДАН **68**, 837, 1024 (1949).
8. W. Meldrum a. F. Gucker, Introduction to theoretical Chemistry, 1936.
9. В. Ф. Алексеев, Горный журн., 2, 385 (1885).
10. J. Caillet et E. Mathias, Comp. Rend. **102**, 1202 (1886).
11. В. И. Спицын, ДАН **72**, № 1, 41 (1950).
12. А. И. Бродский, Химия изотопов, 1952 г., H. Taylor a. Glasstone, A Treatise on phys. Chem., 1942; E. Maxted, Mod. Adv. in inorg. Chem., 1947.
13. В. И. Спицын, Современные проблемы физико-химии и хим. технол., ВХО им. Менделеева, 1938.
14. Е. Н. Гапон, ЖОХ, 837, 851, 862 (1932).
15. H. Bethe a. R. Bacher, Rev. of Modern Phys. **8**, 82 (1936).
16. H. Duckworth, Nature **26**, 152 (1952).
17. E. Wiegner a. A. Barkas, Phys. Rev. **51**, 947 (1937); 55, 631 (1939).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 1

Г. Б. БОКИЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ И СТРУКТУРНЫХ ФОРМУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИМ ДАННЫМ

1. Хорошо известен ряд затруднений, которые испытывала теория строения органических веществ в области ароматических соединений. Так, например, при помощи модели бензольного ядра Кекуле нельзя было объяснить отсутствие двух ортоизомеров у производных бензола, рационально разместить простые и двойные связи в целом ряде ароматических соединений с конденсированными ядрами и др. Эти трудности привели к тому, что химики-органики впали в другую крайность и отказались от попыток точного изображения формул при помощи валентных черточек. Во всей учебной и научной литературе бензольные ядра стали изображать простыми шестиугольниками, без указания на распределение простых и двойных связей. Это «выравнивание» связей было равносильно признанию в бензольных ядрах только одного типа связи между углеродными атомами — промежуточного между простой и двойной.

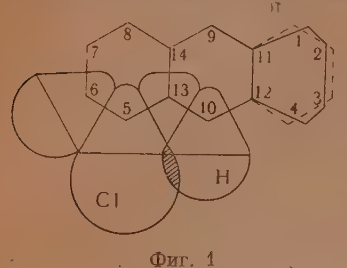
Если использовать широко применяющиеся в органической химии элементарные электронные представления и на каждую такую связь посчитать по три валентных электрона, то можно получить схему строения молекулы бензола. Однако эта схема уже не может быть использована для изображения строения молекул нафталина, антрацена и других более сложных веществ. Так, например, в молекуле нафталина имеется 11 связей между углеродными атомами, а число оставшихся для их образования валентных электронов — 32.

«Выравнивание» всех связей между углеродными атомами в ароматических соединениях находится также в противоречии с рядом новых экспериментальных данных по межатомным расстояниям и симметрией молекул органических соединений. Эти данные печатаются главным образом в специальных кристаллографических журналах и часто остаются неизвестными для большинства химиков-органиков.

2. Современный этап развития химии связан с появлением метода рентгеноструктурного анализа, позволившего определять межатомные расстояния в молекулах и радикалах и тем самым внести количественный элемент в чисто качественные стереохимические представления классической химии. Это требует учета величин межатомных расстояний, в частности, их влияния на химическое поведение молекул.

Однако нельзя подходить к этому вопросу чисто механистически и считать, что каждой валентной черточке в формуле соответствует всегда одно и то же межатомное расстояние в структуре органического соединения. Взаимное влияние атомов в молекулах может существенно менять межатомные расстояния. Длины связей между атомами углерода (или других элементов) одинаковой кратности могут иметь разную величину у разных соединений и даже у одного соединения между разными атомами. Однако длина связи между соответственными атомами у разных кристаллов одного и того же вещества имеет всегда вполне определенное значение.

Остановимся прежде всего на эффекте изменения валентных углов. В 1944 г. мы, анализируя структуру PtS, обратили внимание на тот факт, что, несмотря на чрезвычайно резкую разницу электронного строения атомов платины и серы и различия величин и пространственного расположения валентных углов, деформация их приблизительно одинакова [1]. Китайгородский демонстрирует ту же мысль на примерах пар молекул $CHCl_3$, CH_3Cl и других со строго тетраэдрическими валентными углами.



Фиг. 1

На фиг. 1 в масштабе вычерчены атомы водорода и хлора. Отталкивание валентно не связанных между собой атомов хлора и водорода (при атомах углерода *5* и *10*) должно привести к удлинению связи *10—13*.

Эффект искажения валентных углов будет, очевидно, проявляться резче на краях молекул и поэтому он может быть назван «краевым эффектом». Атом *1* будет отталкиваться от атома *9*, не встречая сопротивления с противоположной стороны (см. схему на фиг. 1); это приведет к удлинению связи *1—11* и укорочению свзи *1—2* с увеличением углов *2* и *3* против 120° и уменьшению углов *11* и *12*. Укорочение связей между атомами *1* и *2* может приводить к локализации по этим местам двойных связей с дальнейшим уменьшением расстояний между соответственными атомами.

Фиг. 2

Нахождение простых связей между кратными ведет, как известно, к их укорочению. Этот эффект гораздо резче эффекта изменения расстояний у валентно несвязанных атомов. В частности, давно известно, что в парафинах и в других алифатических соединениях простая связь имеет длину порядка 1,54 Å и даже несколько большую. В ароматических же соединениях длина простой связи обычно не превышает величины 1,45—1,46 Å. В качестве примера чрезвычайно резкого укорочения простой связи рассмотрим результаты рентгеноструктурного анализа дигидрата диацетилендикарбоновой кислоты (фиг. 2) [2].

Расстояние между углеродными атомами типа $\equiv C - C \equiv$ равно 1,33 Å вместо нормального 1,54 Å в парафинах. Оно меньше обычного расстояния при двойной связи $C{=}C \approx 1{,}35$ Å. Этот пример показывает, что длина связи не всегда является однозначной характеристикой ее кратности. Конечно, и свойства связи существенно изменятся, если сохранится кратность ее, но резко изменится длина. В некоторых случаях равным по длине связям следует приписывать разную кратность, а в отдельных случаях даже мыслимо, что меньшей по длине связи будет соответствовать меньшая кратность. Это, конечно, уже исключительные случаи. В общем же случае, при прочих равных условиях, более коротким межатомным расстояниям отвечает большая кратность связи. Однако одно и то же межатомное расстояние ~1,4 Å может отвечать как двойной, так и простой связи.

3. Для согласования всего имеющегося экспериментального материала по межатомным расстояниям молекул органических соединений с теорией строения Бутлерова необходимо сделать одно неоднократно высказывав-

шееся и ранее допущение о возможности существования в ароматических соединениях не только одно- и двукратных связей, но и промежуточных — полуторных, обозначенных в нижеследующих схемах знаком ⁑. В настоящей статье мы не будем говорить о характере этой связи. Цель нашей работы совсем иная: в ней мы постараемся показать взаимное влияние атомов и возможность изображения любой молекулы одной единственной структурной формулой. Последнее, конечно, возможно только в том случае, если имеются экспериментальные данные по межатомным расстояниям, определенные с достаточной точностью. Для изображения структурных формул ароматических соединений достаточно использовать три типа связи: простые, двойные и полуторные. При прочих равных условиях атомы, связанные этой последней связью, очевидно, располагаются на расстояниях, промежуточных между расстояниями, получающимися при простой и двойной связях.

Гипотеза Кекуле предопределяла существование в ароматических соединениях углеродных атомов только одного типа $>C=$, назовем его типом А. Высказанная выше гипотеза предусматривает, наряду с существованием атомов типа А, еще существование второго типа атомов $>C\dot{-}$, назовем его типом Б. При проверке опытного материала будем базироваться на идее о сохранении определенной симметрии молекул.

Изучая симметрию сложных ионов и молекул комплексных соединений, мы пришли к выводу о том, что при вхождении в кристалл подобные многоатомные структурные единицы теряют свою симметрию в определенной последовательности: легче всего теряются оси высоких порядков, затем плоскости и в последнюю очередь — центр симметрии [3]. Если он есть в комплексном ионе или молекуле, то он обычно сохраняется и при вхождении иона в кристалл. Тем более это правило должно сохранить своё значение для органических соединений, так как межмолекулярные силы (из-за которых главным образом и происходит потеря симметрии молекулами при вхождении их в кристаллы) в органических соединениях значительно слабее, чем в неорганических.

4. Рассмотрим с позиций всего вышесказанного структуру молекулы нафталина. В учебниках предлагается для нее две «равноценные» структурные формулы (I) и (II) с разной локализацией двойных связей (фиг. 3).

I II

III IV

Фиг. 3

Межатомные расстояния и наличие центра симметрии в молекуле нафталина III [4] определенно говорят о преимуществе структурной формулы (II) перед (I). Разница в расстояниях между атомами углерода, связанными одинаковыми связями . . . . C = C . . . . . = 1,37 Å ± 0,02 и . . . . . C — C . . . = 1,41 Å ± 0,02, лежит почти в пределах ошибок опыта. Центральная двойная связь несколько длиннее среднего значения для двойной связи, краевые ординарные — несколько короче обычного. Этим определяется равенство их длины.

Структура молекулы 1,5-дихлорнафталина (IV) (фиг. 3, Китайгородский и Кобалкина [5]) еще лучше, чем структура молекулы нафталина подтверждает ту же локализацию двойных связей.

Непреодолимые трудности встречаются при попытках распределить двойные связи в молекуле антрацена, если пользоваться формулой Кекуле для строения бензольного ядра. Ни один из вариантов (I) и (II) (фиг. 4) не может быть согласован с существованием у молекулы антрацена центра симметрии (III), на который определенно указывают рентгеноструктурные исследования Синклера, Робертсона и Мартисона [6]. Однако те же данные хорошо согласуются со структурной формулой (IV), построенной из атомов углерода типа Б. Расстояния между атомами, связанными полуторной связью, равны 1,39 ± 0,03Å. Замещение двух атомов водорода на атомы хлора в положении 1,5 [5] сохраняет центр симметрии в молекуле (V), но приводит к перегруппировке связей (VI). Увеличение двух расстояний С-·-С (V) до 1,45Å в центральном шестиугольнике связано с отталкиванием этих атомов водорода от атомов хлора.

Иная перегруппировка связей в молекуле антрацена наблюдается при замещении двух положений *9*, *10* кислородом. Межатомные расстояния в молекуле антрахинона по данным Сена [7] показаны на фиг. 4 (VII). Распределение связей показано на фиг. 4 (VIII). Здесь атомы кислорода связаны двойными связями. Расстояние . . . . . . С = О . . . равно 1,15Å. В карбоксильных же группах (2), фиг. 2, связи кислорода с углеродом одинаковы и, очевидно, они полуторные, что и следовало бы показать на структурной формуле соответствующим значком. Расстояние ...С -·- О равно 1,25Å. При простой связи расстояние ..С — О .. возрастает до 1,4Å и выше.

Возвращаясь к структурам антрацена и его производным, можно отметить, что в зависимости от типа и положения заместителя число углеродных атомов типа А и Б может существенно меняться. Так, в антрацене все атомы углерода типа Б (фиг. 4). В 1,5-дихлорантрацене 8 атомов углерода

Фиг. 4

типа А и 6 атомов типа Б. В антрахиноне 12 атомов углерода типа Б и только 2 — типа А. Для этой молекулы можно было предложить распределение связей по Кекуле [формула (IX)], согласовав его даже с псевдосимметрией молекулы (VII). Однако такое распределение связей будет находиться в резком противоречии с межатомными расстояниями. Из всего

сказанного следует, что локализация двойных связей в бензольных кольцах ароматических соединений не является строго постоянной. Под влиянием различных заместителей валентные электроны могут перегруппировываться, что приводит к иной локализации π-связей или к полной их делокализации по отдельным бензольным кольцам (VI—VIII) или по всей молекуле (IV).

5. В качестве последнего примера рассмотрим структуру трополона (фиг. 5). Соединения подобного типа характеризуются тем, что по некоторым свойствам они гораздо ближе к ароматическим соединениям, чем к алициклическим. Результаты рентгеноструктурного анализа Cu-трополона [8] дают возможность понять природу этого явления. Изучение расстояний между атомами углерода показывает чередование более коротких и более длинных связей в шести членах кольца (см. расстояния между атомами *1—7—6—5—4* и *3*), что, очевидно, позволяет приписать более коротким связям двойную кратность. Седьмое расстояние C_3 — C_2 опять короткое. Какова же здесь кратность связи? Приписать ей кратность два равносильно признанию пятивалентности для атома C_3, и, следовательно, невозможно. Значит это сильно укороченная ординарная связь. Чем это подтверждается? Если связь C_3— C_2 ординарная, то атом кислорода O_2 связан

Фиг. 5

с C_2 двойной связью. Если же связь C^2 — O^2 двойная, то связь C^1—O^1— простая. Сравнение расстояния C^1—O^1 (равное 1,34Å) с расстоянием C^2—O^2 (равное 1,25Å) подтверждает такое распределение двойных связей в молекуле. За такое распределение говорят также расстояния Cu — O. У O^1 имеется свободная валентность и расстояние его до атома меди короче, чем у атома O^2. С другой стороны, сильно электроотрицательный атом кислорода (O^2), находящийся на кратчайшем расстоянии к углеродному циклу, притягивает водородный атом группы C^3H, обусловливая резкое укорочение связи C^2 — C^3 и придавая всему циклу «бензольные» свойства. Таким образом, сказывается взаимное влияние атомов в этой молекуле.

Кроме такого распределения связей (фиг. 5, *б*), можно предложить и второй возможный вариант, в пользу которого говорит расстояние C^2—O^2, равное 1,25Å, характерное для полуторной связи, и расстояние C^2—C^3, меньшее, чем все имеющиеся в молекуле расстояния C — C. В этом случае мы обязаны характеризовать связь C^2— C^3 как полуторную, а водород, осуществляющий водородную связь, считать связанным с соседними атомами $C^3 \cdot H \cdot O^2$ одноэлектронными связями. Неоднозначность определения структурной формулы в разобранном примере — непринципиального характера. Она является следствием недостаточной точности определения координат атомов водорода в структуре кристалла. Однозначный ответ о структурных формулах можно получить пока для тех случаев, где о них можно судить по межатомным расстояниям между другими (кроме водорода) атомами, в первую очередь между атомами углерода. К сожалению, современный уровень рентгеноструктурного анализа не позволяет определять положения атомов водорода. Для этих целей более перспективным методом является электронография и в особенности

нейтронография. Для более узких целей, поставленных в настоящей статье, неоднозначность решения о структурной формуле трополона не так существенна, важнее тот факт, что оба эти возможных решения приводят к одному выводу, а именно к тому, что «бензольные свойства» молекулы трополона обусловлены влиянием атома O_2 на межатомные расстояния. Пока еще нет рентгеноструктурных исследований, в которых были бы получены данные, достаточные для суждения о более общем вопросе сходства или даже о тождестве свойств веществ, с чередующимися двойными и простыми связями или только с полуторными, хотя также и нет принципиальных препятствий для решения этих вопросов экспериментальным путем.

6. В заключение статьи перечислим: 1) предположения, положенные в основу работы; 2) выводы, сделанные из рассмотрения экспериментального материала, и, наконец, 3) пожелания, осуществление которых могло бы способствовать развитию высказанной идеи.

1) а. Углерод во всех рассматриваемых соединениях четырехвалентен, т. е. каждый атом углерода имеет 4 валентных электрона. Начать с этого положения необходимо потому, что в некоторых работах при изображении структурных формул этот факт забывается и поэтому не учитывается. Так, по Китайгородскому и Кобалкиной [5], получается, что в структуре нафталина каждый углеродный атом имеет в среднем валентность 4,6, а в структуре антрацена — 4,4.

б. Химическая связь между атомами в молекуле осуществляется валентными электронами; в каждой связи участвуют целые числа электронов.

в. Расстояние между углеродными (и другими) атомами, при прочих равных условиях, тем короче, чем больше электронов участвует в образовании связи.

2) а. Величина межатомных расстояний при одинаковом числе электронов, участвующих в связи, может варьировать в достаточно широких пределах; при этом в результате взаимного влияния атомов отдельные связи, образованные меньшим числом электронов, могут быть короче связей, образованных бо́льшим числом электронов.

б. Для описания некоторых ароматических соединений с конденсированными бензольными ядрами недостаточно только простых и двойных связей или только полуторных (бензольных), а необходим учет всех трех типов связи. Из этого следует, что каждый тип связи определяется целым числом электронов, но не обязательно четным.

в. Для каждой молекулы можно однозначно установить структурную формулу, если определены с необходимой точностью размеры молекулы (межатомные расстояния в ней) и ее симметрия и произведен учет взаимного влияния атомов (влияние отдельных атомов или их групп на длину связи).

г. Каждое соединение характеризуется одной единственной структурой, которую можно описать одной единственной структурной формулой с указанием межатомных расстояний. Этот вывод подтверждает полную справедливость теории строения Бутлерова — Марковникова и показывает несостоятельность идеи изображения молекулы двумя (или большим числом) структурными формулами.

3) а. Представляет определенный интерес исследование химических свойств связей, равных по кратности, но резко различающихся по длине, и равных по длине, но различающихся кратностью.

б. Согласование получающихся структурных формул с физическими и химическими свойствами соединений.

Чтобы не увеличить объема статьи, мы ограничимся только этими примерами, указав, однако, что для всех случаев, литературу о которых мы могли собрать, согласие высказанных выше положений с экспериментальными данными было не хуже, чем для разобранных здесь примеров ароматических соединений с конденсированными бензольными кольцами.

Таким образом, можно сделать вывод, что определение размеров и симметрии молекул является рациональным путем для выяснения строения органических соединений и изображения их структурных фомул и учета взаимного влияния атомов.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что использование новых экспериментальных данных по измерению межатомных расстояний в молекулах органических соединений дает возможность характеризовать любое соединение одной единственной структурной формулой.

2. Выяснено, что взаимное влияние атомов может существенно изменять межатомные расстояния в молекулах, поэтому при определении структурной формулы необходимо считаться с этим влиянием.

3. Показано, что для изображения структурных формул, согласующихся с симметрией молекул в ароматических соединениях с конденсированными бензольными ядрами, необходимо учитывать существование не только простых и двойных связей, но обязательно еще и промежуточных — полуторных.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

Поступило
22.V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Бокий, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 370—381 (1944).
2. J. D. Dunitz, J. M. Robertson, J. Monteath, J. Chem. Soc. 1947, 1145—1156.
3. Г. Б. Бокий, Изв. АН СССР, сер. физ. 15, № 2, 170—175 (1951).
4. S. C. Abrahams, J. M. Robertson, J. G. Whyte, Acta Kryst. 2 [4], 233 (1949).
5. А. И. Китайгородский и С. С. Кобалкина, ЖФХ 25, вып. 1 и 2, 71—82, 185—203 (1951).
6. Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии, Сборник IV (под ред. Г. Б. Бокия), Изд. ин. лит., 1951, стр. 272—275.
7. S. N. Sen, Ind. J. Phys. 22, 347—378 (1948).
8. J. M. Robertson, J. Chem. Soc. 1222 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 1

О. Д. СТЕРЛИГОВ, М. Г. ГОНИКБЕРГ, А. М. РУБИНШТЕЙН
и Б. А. КАЗАНСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПРЕССОВАНИЯ НА АКТИВНОСТЬ И СТРУКТУРУ АЛЮМО-МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

В 1931 г. Плотников, Иванов и Поспехов [1] указали, что при синтезе метанола из окиси углерода и водорода активность тройного катализатора $Cu — ZnO — Cr_2O_3$, прессованного при 300 атм, не отличается от активности непрессованного катализатора того же состава. Рядом других исследователей было обнаружено, что при более высоких давлениях прессования наблюдается изменение удельной активности и производительности катализаторов *. Так, при исследовании реакции разложения метилового и этилового спиртов на прессованном катализаторе — окиси цинка [2] было установлено, что увеличение давления прессования до 5000 атм обуславливает увеличение производительности катализатора и уменьшение его удельной активности. В более поздней работе [3] по гидрированию минеральных масел под давлением водорода в присутствии прессованных (до 5000 атм) катализаторов, состоящих из WS_2, NiS и Al_2O_3, было установлено, что повышение давления при прессовании катализаторов не оказывает существенного влияния на их удельную активность, но несколько повышает производительность.

Курин и Перминов [4] детально исследовали разложение метилового спирта при 275—375° в присутствии прессованного цинк-хромового катализатора. По данным этих авторов наблюдается значительный рост удельной активности и производительности при увеличении давления прессования катализатора до 5000 атм; дальнейшее увеличение давления до 10000 атм приводило к снижению удельной активности и производительности катализатора. Увеличение активности прессованных катализаторов обнаружил также Иванников [5], применяя трехкомпонентный катализатор $CuO — Al_2O_3 — UO_3$, спрессованный под давлением 20000 атм, для бескислотной этерификации этилового спирта. Активность такого катализатора оказалась выше активности непрессованного катализатора того же состава.

В последнее время Верещагин, Фрейдлин, Рубинштейн и Нуманов [6] показали на примере дегидратации этилового спирта, что спрессованные под давлением 20000 атм катализаторы из окиси алюминия являются более эффективными (производительными), устойчивыми и прочными, чем катализаторы, не подвергавшиеся воздействию давления. Кроме того, авторы установили, что прессование не вызывает фазового превращения окиси алюминия и что структурные изменения катализатора связаны с уменьшением его макропористости.

Таким образом, в исследованных случаях прессованные катализаторы, наряду с бо́льшей механической прочностью, обладают бо́льшей произво-

* Удельной активностью и производительностью катализатора в настоящей работе считается активность, отнесенная соответственно к единице его веса или к единице его объема.

дительностью по сравнению с непрессованными. В большинстве цитированных работ (за исключением [2, 4]) не изучалось влияние величины давления прессования катализаторов на их каталитические свойства. В настоящей работе было исследовано влияние величины давления прессования (в интервале 2000—20000 атм) на структуру прессованного алюмо-молибденового катализатора и на его каталитические свойства (производительность, удельную активность, устойчивость) в реакциях дегидроциклизации н.гептана и дегидрогенизации циклогексана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы. Алюмо-молибденовый катализатор, содержащий 20 вес.% MoO_3, прогревался в токе водорода 3 часа при 350° и 2 часа при 500°. Восстановленный таким образом катализатор был растерт в порошок и подвергнут сжатию в свинцовых ампулах при всестороннем гидростатическом давлении в 2000 атм. Часть полученного при этом прессованного катализатора была затем дополнительно подвергнута всестороннему гидростатическому давлению в 6000, 12000 и 20000 атм в свинцовых ампулах в мультипликаторе сверхвысокого давления. Для исследования употреблялись прессованные катализаторы в зернах размером 1,5—3 мм. Изменение насыпного удельного веса полученных катализаторов в зависимости от давления прессования показано в табл. 1. Из данных табл. 1 следует, что насыпной удельный вес возрастает на 54% при увеличении давления прессования с 2000 до 20000 атм.

Таблица 1

Насыпной удельный вес прессованных катализаторов *

№ катализатора	Давление прессования в атм	Насыпной уд. вес в г/см³
1	2000	0,78
2	6000	0,79
3	12000	1,00
4	20000	1,20

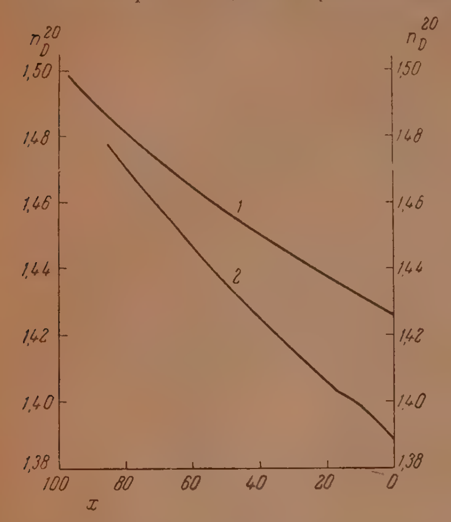
* Насыпной удельный вес определялся взвешиванием 6 см³ катализатора (в зернах размером 1,5—3 мм), отмеренных одним и тем же стеклянным цилиндром емкостью 10 мл.

Аппаратура, методика работы и методика исследования катализаторов. Опыты ставились без газа-носителя по проточному методу при атмосферном давлении в каталитической трубке (длина 1100 мм, внутренний диаметр 7 мм) из стекла «Пирекс», помещенной в наклонно поставленную каталитическую печь с электрообогревом и терморегулятором. Во всех опытах по определению активности катализаторов температура поддерживалась в интервале 489—491°. Катализатор помещался в каталитической трубке слоем длиною в 16,5 см. Все опыты проводились с объемом катализатора, равным 6 см³ (отмеряемым одним и тем же стеклянным цилиндром). Продолжительность основных опытов составляла 4 час., а опытов на воспроизводимость 2—4 час. В опытах всегда использовались регенерированные катализаторы, обладавшие стабильной активностью. Для стабилизации активности свежую порцию катализатора нагревали в токе водорода в течение 2 час. при 500°, после чего проводили 2-часовой опыт с н.гептаном при температуре 489—491°. Затем следовала регенерация катализатора (проводившаяся и после других опытов в тех же условиях): катализатор продували азотом в течение 30 мин., затем воздухом при 500° около 1 часа, после чего вытесняли воздух азотом и восстанавливали катализатор водородом при 500° в течение 1—2 час. При соблюдении вышеуказанных условий работы с катализаторами опыты воспроизводились с достаточной точностью.

В работе были использованы углеводороды, имеющие следующие константы: н. гептан — т. кип. 98,2—98,3° при 760 мм; d_4^{20} 0,6838; n_D^{20} 1,3876

(лит. данные [8]: т. кип. 98,4° при 760 мм; d_4^{20} 0,6837; n_D^{20} 1,3876); циклогексан — т. кип. 80,7—80,8° при 760 мм; d_4^{20} 0,7785; n_D^{20} 1,4265 (лит. данные [8]: т. кип. 80,7° при 760 мм; d_4^{20} 0,7786; n_D^{20} 1,4262).

Во время опытов исходные углеводороды подавались в каталитическую трубку с одинаковой объемной скоростью в 0,59 мл углеводорода на 1 см³ катализатора в час, что осуществлялось при помощи поршневого прибора для равномерной подачи жидкости [7]. Прибор приводился в действие моторчиком СД-2. Катализат из реакционной трубки поступал в приемник, охлажденный смесью воды и льда и соединенный с ловушкой, охлажденной до —70°. Для удаления небольшого количества катализата, задерживающегося обычно на конце каталитической трубки, последняя была снабжена специальным сливом из алюминиевой фольги. Вес жидкости, собирающейся в ловушке в течение опыта, делили на число часов опыта и частное от деления прибавляли к весу катализата, полученного за каждый час данного опыта. В конце каждого опыта исходные вещества, адсорбированные катализатором, и продукты реакции вытесняли азотом, после чего определяли их вес, чтобы прибавить его к весу катализата, полученного за первый час опыта.



Фиг. 1. Зависимость показателя преломления n_D^{20} катализатов от содержания в них ароматических углеводородов: *1* — катализаты циклогексана; *2* — катализаты н.гептана (x — концентрация ароматических углеводородов в катализатах в вес.%)

При проведении опытов катализаты собирались отдельно за каждый час; для них определялись показатель преломления и выход (в граммах). После опыта все собранные катализаты соединяли вместе и измеряли показатель преломления катализата, полученного за все время опыта. Для определения степени превращения н. гептана и циклогексана в ароматические углеводороды мы воспользовались кривыми зависимости показателя преломления катализатов этих углеводородов от содержания в них ароматических углеводородов. Соответствующие кривые, приведенные на фиг. 1, были построены на основании исследования 60 катализатов н. гептана и 54 катализатов циклогексана, полученных на алюмо-молибденовых катализаторах при 450—500°, причем концентрация ароматических углеводородов определялась методом относительных дисперсий, предложенным Иоффе [9,10]. Приведенные кривые охватывают данные по показателям преломления катализатов, содержащих от 6 до 97% ароматических углеводородов.

Результаты исследования активности прессованных катализаторов. Как указывалось выше, целью настоящей работы являлось выяснение влияния величины давления прессования катализаторов на их каталитические свойства. В табл. 2 и 3 приведены данные, характеризующие влияние давления прессования катализаторов на их активность в реакциях дегидроциклизации н.гептана и дегидрогенизации циклогексана. Активность определялась нами как степень превращения (в вес. %) исходных углеводородов в ароматические, отнесенная к 1 см³ катализатора (производительность) или к 1 г катализатора (удельная активность) при постоянной объемной скорости 0,59 мл углеводорода на 1 см³ катализатора в час.

Таблица 2

Активность прессованных катализаторов в реакции дегидроциклизации н.гептана *

№ опыта	№ катализатора	Давление прессования в атм	Время в час.	Количество пропущенного углеводорода в мл	Выход катализата в вес. %	n_D^{20} катализата	Содержание ароматич. углеводородов в катализате в вес. %	Производительность катализатора	Удельная активность катализатора
126	1	2000	0—1	3,50	67,8	1,4182	33,9	3,83	4,91
			1—2	3,50	79,9	1,4076	22,3	2,97	3,81
			2—3	3,55	86,9	1,4028	16,5	2,45	3,13
			3—4	3,55	88,5	1,4001	12,1	1,78	2,29
		Всего		14,10					
		Среднее			81,3	1,4057	20,5	2,78	3,56
121	2	6000	0—1	3,55	58,0	1,4214	37,0	3,58	4,56
			1—2	3,60	83,3	1,4082	23,1	3,20	4,08
			2—3	3,50	85,8	1,4035	17,5	2,50	3,19
			3—4	3,60	88,2	1,4003	12,8	1,88	2,40
		Всего		14,25					
		Среднее			78,9	1,4063	21,0	2,77	3,52
116	3	12000	0—1	3,50	64,4	1,4236	39,0	4,22	4,17
			1—2	3,60	85,4	1,4080	22,5	3,20	3,19
			2—3	3,50	85,4	1,4026	16,5	2,35	2,35
			3—4	3,60	87,0	1,4008	13,7	1,98	1,98
		Всего		14,20					
		Среднее			80,6	1,4070	21,8	2,93	2,93
132	4	20000	0—1	3,50	60,7	1,4245	39,9	4,04	3,36
			1—2	3,60	75,6	1,4134	28,5	3,58	2,98
			2—3	3,50	88,3	1,4066	21,1	3,10	2,58
			3—4	3,55	86,4	1,4028	16,8	2,42	2,01
		Всего		14,15					
		Среднее			77,8	1,4093	24,1	3,13	2,61

* Объемная скорость 0,59; температура опытов 489—491°; объем катализатора 6 $см^3$

Рассмотрение данных табл. 2 и 3 позволяет сделать общий вывод о том, что увеличение давления при прессовании алюмо-молибденовых катализаторов приводит к повышению их производительности. Одновременно с этим полученные данные свидетельствуют о снижении удельной активности прессованных катализаторов в исследованных нами реакциях с увеличением давления их прессования.

Таблица 3

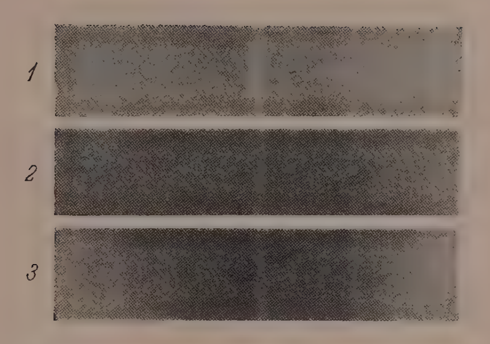
Активность прессованных катализаторов в реакции дегидрогенизации циклогексана *

№ опыта	№ катализатора	Давление прессования в атм	Время в час	Количество пропущенного углеводорода в мл	Выход катализата в вес. %	n_D^{20} катализата	Содержание аромат. углеводородов в катализате в вес. %	Производительность катализатора	Удельная активность катализатора
128	1	2000	0—1	3,60	71,4	1,4683	65,0	7,73	9,92
			1—2	3,50	82,7	1,4566	49,8	6,86	8,80
			2—3	3,50	88,6	1,4513	41,9	6,18	7,93
			3—4	3,55	89,1	1,4464	34,2	5,08	6,51
		Всего		14,15					
		Среднее			82,9	1,4541	46,0	6,35	8,15
124	2	6000	0—1	3,50	72,1	1,4671	63,9	7,68	9,78
			1—2	3,50	85,3	1,4564	49,5	7,03	8,96
			2—3	3,55	89,5	1,4497	39,8	5,93	7,56
			3—4	3,50	90,8	1,4454	32,9	4,98	6,34
		Всего		14,05					
		Среднее			84,4	1,4526	43,9	6,18	7,88
119	3	12000	0—1	3,60	67,1	1,4717	69,0	7,71	7,70
			1—2	3,50	83,5	1,4624	57,4	7,98	7,97
			2—3	3,55	87,0	1,4558	48,3	7,00	6,99
			3—4	3,50	86,4	1,4517	42,2	6,08	6,07
		Всего		14,15					
		Среднее			80,9	1,4587	52,5	7,09	7,07
136	4	20000	0—1	3,50	78,3	1,4703	67,8	8,86	7,36
			1—2	3,50	84,2	1,4578	51,0	7,15	5,95
			2—3	3,60	85,7	1,4561	48,9	6,99	5,81
			3—4	3,50	88,2	1,4533	44,5	6,53	5,44
		Всего		14,10					
		Среднее			84,1	1,4582	51,7	7,25	6,03

* Объемная скорость 0,59; температура опытов 489—491°; объем катализатора 6 см³.

Результаты рентгеноструктурного исследования катализаторов. Исследованию подвергались образцы катализаторов, которые были восстановлены, но еще не были использованы в процессах ароматизации исходных углеводородов. Съемка производилась на пленке Кодак в камере Дебая с диаметром кассеты 57 мм лучами серии K_α железа ($\lambda = 1{,}932$ Å) с 10-часовой экспозицией при 12 mA и 30 kV.

Рентгенограммы исходного катализатора и образцов, спрессованных при давлениях 2000 и 12000 атм, приведены на фиг. 2. Одинаковое расположение линий и одинаковая ширина соответственных линий на рентгенограммах всех образцов указывают на то, во-первых, что прессование при



Фиг. 2. Рентгенограммы: *1* — непрессованный катализатор; *2* — катализатор № 1; *3* — катализатор № 3.

Таблица 4

Данные рентгеноструктурного анализа алюмомо-либденовых катализаторов

Непрессованный образец		Катализатор № 1 (прессованный при 2000 атм)		Катализатор № 3 (прессованный при 12000 атм)	
d в Å	инсенсивность	*d* в Å	интенсивность	*d* в Å	интенсивность
2,24	ср.	2,24	ср.	2,24	ср.
2,09	о. сл.	2,05	о. сл.	2,07	о. сл.
1,88	с.	1,87	с.	1,89	с.
1,63	о. сл.	—	—	1,65	о. сл.
1,47	ср.	1,47	ср.	—	—
1,35	о. с.	1,34	о. с.	1,36	о. с.
1,17	сл.	—	—	—	—
1,13	сл.	1,12	сл.	1,12	сл.

давлениях до 12000 атм не приводит к изменению фазового состава исследованного смешанного катализатора и, во-вторых, что размеры элементарных кристалликов (т. е. дисперсность) в этом интервале давлений не менялись.

Данные рентгеноструктурного определения, приведенные в табл. 4, показывают, что по сравнению с прессованным образцом величины межплоскостных расстояний (*d*) катализаторов № 1 и 3 менялись столь незначительно, что наблюдаемые колебания их вполне укладываются в ошибку определения. Исключения составляют *d* для очень слабых линий, точный промер которых затруднен. Данные табл. 4 также показывают, что кристаллической фазой в исследованных образцах является γ-Al_2O_3 с несколько деформированной решеткой, видимо, вследствие растворения в ней части MoO_2, присутствующей в катализаторе. Поскольку катализаторы имеют окраску, присущую MoO_2, следует считать, что значительная часть ее находится в катализаторе в виде самостоятельной фазы, несмотря на отсутствие линий MoO_2 на рентгенограммах. Сказанное подтверждается данными, характеризующими величину параметра кристаллической решетки γ-Al_2O_3 и деформации решетки, приведенными в табл. 5.

Таблица 5

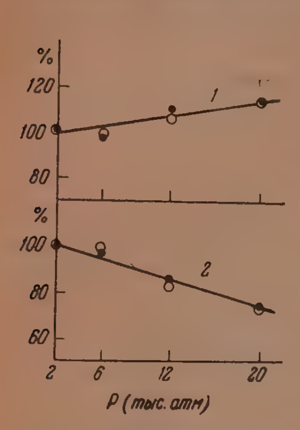
Деформация кристаллической решетки γ-Al_2O_3 в исследованных образцах

Образец	*a* в Å	Деформация по сравнению с непрессованным образцом в %	Деформация по сравнению с табличной величиной *a*	
			в %	в Å
Непресованный	7,75	—	—2,0	0,16
Катализатор № 1 (прессованный при 2000 атм)	7,72	—0,37	—2,4	0,19
Катализатор № 3 (прессованный при 12000 атм)	7,74	—0,14	—2,2	0,17
Табличная величина	7,91			

Так, уже в исходном состоянии катализатор содержит γ-Al_2O_3 с деформированной решеткой; в среднем сжатие ее достигает 0,18 Å, или 2,2%. Принимая во внимание величины параметров решетки MoO_2 ($c = 4{,}86$Å, $a = 2{,}88$Å, тип рутила), наблюдаемое изменение параметра решетки γ-Al_2O_3 указывает на образование твердого раствора с малой концентрацией в нем MoO_2. Поскольку содержание MoO_2 в катализаторе значительное ($\sim$20%), а соответствующих отражений на рентгенограммах нет, следует заключить, что часть MoO_2, не внедрившаяся в решетку

γ-Al_2O_3, находится в рентгеноаморфном состоянии. Практически н изменная величина деформации решетки γ-Al_2O_3 при различных давл ниях указывает на то, что при прессовании состав твердого раствора изменился.

Общий вывод из рентгеноструктурного анализа образцов катализа тора: прессование при давлении до 12000 атм не вызывает изменения фаз вого состава и первичной (рентгеновской) стру туры исследованного катализатора. Наблюда мые изменения его физических свойств (увели чение насыпного удельного веса, твердости прочности) должны быть отнесены за счет вт ричной структуры и, в частности, за счет изм нения пористости.

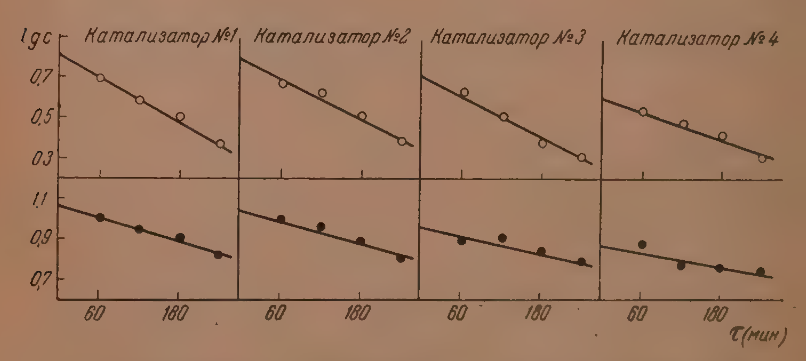


Фиг. 3. Влияние давления прессования на производительность (*1*) и удельную активность (*2*) алюмо-молибденовых катализаторов: о — дегидроциклизация н.гептана; • — дегидрогенизация циклогексана

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные в настоящем исследовании да ные позволяют расширить наши сведения влиянии давления прессования на активност катализаторов. Эти данные приводят к заключ нию, что производительность исследованны нами прессованных катализаторов определяетс двумя величинами — удельной активностью и и насыпным удельным весом, изменяющимися увеличением давления прессования в противо положных направлениях.

Из рассмотрения фиг. 3 следует, что пр увеличении давления прессования с 2000 д 20000 атм производительность катализатор в обеих исследованных реакциях увеличиваетс на 12—14%; в этих же условиях удельная ак тивность снижается на 26—27%. Отсутствие су щественных изменений кристаллической структуры катализатора посл приложения к нему гидростатического давления свидетельствует в польз предположения о том, что наблюдавшееся падение удельной активност связано с изменением пористости катализатора.



Фиг. 4. Устойчивость прессованных алюмо-молибденовых катализаторов в процессе их работы: о — дегидроциклизация н.гептана; • — дегидрогенизация циклогексана (*c* — удельная активность катализатора)

Перейдем к рассмотрению устойчивости прессованных катализаторов. Анализ данных, приведенных в табл. 2 и 3, показывает, что уменьшение удельной активности катализатора *c* при увеличении продолжительности

опыта τ может быть выражено прямой на графике $\lg c$, τ (фиг. 4), т. е. уравнением:

$$\lg c = \lg c_0 - \alpha\tau.$$

Здесь c_0 — удельная активность катализатора при $\tau = 0$; величина коэффициента α характеризует скорость падения удельной активности катализаторов в процессе их работы (неустойчивость катализаторов). Представляется целесообразным характеризовать устойчивость катализаторов коэффициентом β, равным $1/\alpha$. Значения коэффициента устойчивости β увеличиваются с повышением давления прессования (табл. 6). Мы не

Таблица 6

Влияние давления прессования катализаторов на величину коэффициента устойчивости β

Давление в атм p	Дегидрогенизация циклогексана		Дегидроциклизация н. гептана	
	β в час	$\beta_p : \beta_{2000}$	β в час	$\beta_p : \beta_{2000}$
2000	17,4	1,00	8,9	1,00
6000	18,2	1,05	10,2	1,15
12000	22,2	1,28	10,0	1,12
20000	30,7	1,77	14,8	1,67

имеем, однако, пока оснований для заключения о том, что это увеличение устойчивости представляет собой специфический эффект высокого давления прессования. Не исключена возможность, что наблюдаемое увеличение устойчивости прессованных катализаторов связано с их меньшей удельной активностью, как это наблюдается в ряде случаев с непрессованными катализаторами. Для решения этого существенного вопроса необходимы дальнейшие исследования.

В заключение отметим, что увеличение коэффициента β приблизительно одинаково для обеих исследованных реакций (на 67—77%).

ВЫВОДЫ

1. В работе исследовано влияние величины давления прессования (от 2000 до 20000 атм) на структуру прессованного алюмо-молибденового катализатора и на его производительность, удельную активность и устойчивость в реакциях дегидроциклизации н.гептана и дегидрогенизации циклогексана.

2. Установлено, что увеличение давления прессования приводит к росту производительности и снижению удельной активности катализатора (в равной степени для обеих исследованных реакций).

3. Установлено, что устойчивость прессованного алюмо-молибденового катализатора возрастает с увеличением давления прессования (также в равной степени для обеих исследованных реакций).

4. При рентгенографическом исследовании не обнаруживается изменений в первичной (рентгеновской) структуре катализатора после приложения к нему высокого гидростатического давления.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
17.IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Плотников, К. Н. Иванов и Д. А. Поспехов, ЖХП 8, 119 (1931).
2. O. Kostelitz u. G. F. Hüttig, Z. Elektrochem. 39, 362 (1933).
3. O. Reitz, Chem. Ing. Techn. 21, No 21/22, 413 (1949).
4. Н. П. Курин и Д. Ф. Перминов, Изв. Томского политехн. ин-та им. С. М. Кирова 64, 121 (1948).
5. П. Иванников, ЖОХ 9, 176 (1939).
6. Л. Ф. Верещагин, Л. Х. Фрейдлин, А. М. Рубинштейн и И. У. Нумапов, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 809 (1951).
7. А. М. Левит и Л. Х. Фрейдлин, Зав. лаб. 16, 244 (1950).
8. A. E. Forziati, A. R. Glasgow, Ch. B. Willingham, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand. 36, 129 (1946).
9. Б. В. Иоффе, ЖОХ 16, 1119 (1946).
10. Б. В. Иоффе, Ж. анал. хим. 5, 94 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 1

Б. П. БЕРИНГ и В. В. СЕРПИНСКИЙ

АДСОРБЦИЯ СМЕСИ ГАЗОВ

СООБЩЕНИЕ 3. О ВОЗМОЖНОСТИ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТРАКТОВКИ ЯВЛЕНИЙ АДСОРБЦИИ СМЕСИ ГАЗОВ

Будем считать, что основной задачей теории адсорбции смеси газов является вычисление адсорбции компонентов смеси при заданных значениях равновесных парциальных давлений, если известны изотермы адсорбции чистых компонентов при той же температуре. Ограничиваясь рассмотрением бинарных смесей, указанную выше задачу можно сформулировать следующим образом: требуется вычислить значения функций

$$a_1 = f_1(p_1, p_2) \quad \text{и} \quad a_2 = f_2(p_1, p_2) \qquad (1)$$

при условии, что функции $a_1^\circ = f_1(p_1, 0)$ и $a_2^\circ = f_2(0, p_2)$ заданы (графически или аналитически); a_1 и a_2 — величины адсорбции компонентов смеси; a_1° и a_2° — соответствующие величины при адсорбции чистых компонентов; p_1 и p_2 — равновесные парциальные давления (здесь и везде в дальнейшем газовая фаза считается идеальной).

При решении этой задачи можно исходить из различных физических представлений о процессе адсорбции. Повидимому, можно утверждать, что любая молекулярно-кинетическая или термодинамическая теория адсорбции одного компонента может быть обобщена на случай адсорбции смеси. Иногда это обобщение удается провести без введения каких-либо новых констант, т. е. все константы, необходимые для описания адсорбции смеси, могут быть получены из исследования адсорбции чистых компонентов. В этом случае очевидно, что решение поставленной выше задачи возможно. Так обстоит, например, дело с общеизвестной простейшей теорией адсорбции по Ленгмюру. В некоторых случаях подобное обобщение принципиально невозможно без введения некоторых новых констант. К этому типу теорий относится, например, теория Магнуса [1]. Очевидно, что в этих случаях функций $a_1^\circ = f_1(p_1, 0)$ и $a_2^\circ = f_2(0, p_2)$ недостаточно для вычисления функций (1).

В настоящей работе мы ограничимся рассмотрением некоторых аспектов теории адсорбции бинарных газовых смесей в предположении, что в исследуемой системе реализуются все предпосылки, требуемые теорией Ленгмюра, за исключением допущения об энергетической однородности поверхности. Как известно, еще сам Ленгмюр указал, что в случае поверхности, имеющей несколько типов адсорбционных мест, можно применять представления об однородной поверхности к каждой совокупности одинаковых мест и вычислять адсорбцию на всей поверхности суммированием адсорбций на каждой такой совокупности. Впрочем, это указание оставалось схематической формулой, так как путей для практической возможности подобного вычисления не было. Существенный прогресс в этом направлении был достигнут Зельдовичем [2], который, введя вместо дискретного набора энергий адсорбции непрерывную функцию распределения поверхности по значениям энергии адсорбции (или по значениям адсорб-

ционного коэффициента), нашел для определенного вида этой функции распределения аналитическое выражение изотермы адсорбции. В дальнейшем это направление, главным образом в результате работ Рогинского, развилось в стройную теорию адсорбционных и каталитических явлений на неоднородных поверхностях. Подробное изложение теории, ее многочисленных применений, а также истории вопроса даны Рогинским в его монографии [3].

Следует отметить, что Рогинский и Тодес [4] распространили эту теорию на случай адсорбции смеси газов и при некоторых дополнительных допущениях решили задачу, сформулированную в начале настоящей статьи. Ниже мы сопоставим результаты, полученные Рогинским и Тодесом, с результатами анализа этой задачи, излагаемыми далее.

Допустим, что поверхность может быть охарактеризована функцией распределения $\rho(b_1, b_2)$ по значениям двух адсорбционных коэффициентов b_1 и b_2, которые, вообще говоря, можно рассматривать как независимые переменные. Очевидно, что

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \rho(b_1, b_2)\, db_1\, db_2 = 1. \tag{2}$$

При всех сделанных допущениях в случае адсорбции из смеси степень заполнения поверхности, например, первым компонентом в самом общем виде может быть выражена следующим образом:

$$\theta_1 = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{b_1 p_1}{1 + \sum_i b_i p_i} \rho(b_1, b_2)\, db_1\, db_2. \tag{3}$$

С самого начала ограничимся рассмотрением случая, когда b_2 является однозначной функцией от b_1. Исходя из весьма общих представлений, можно думать, что при физической адсорбции этот случай всегда реализуется. Если $b_2 = \varphi(b_1)$, то $\rho(b_1, b_2) = \rho[b_1, \varphi(b_1)] = \rho(b_1)$, и для вычисления степени заполнения достаточно знания функций распределения, например, по значениям b_1. Уравнение (3) упрощается и может быть записано в форме:

$$\theta_1 = \int_0^\infty \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \rho(b_1)\, db_1; \quad \theta_2 = \int_0^\infty \frac{b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \rho(b_1)\, db_1; \tag{4а}$$

$$\theta_{12} = \theta_1 + \theta_2 = \int_0^\infty \frac{b_1 p_1 + b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \rho(b_1)\, db_1. \tag{4б}$$

Отметим, что хотя ради общности в уравнениях (4) указаны пределы интегрирования нуль и бесконечность, фактически интегрирование достаточно вести в пределах от некоторого $b_{1\,\min}$ до некоторого $b_{1\,\max}$, так как при значениях b_1 бо̀льших, чем $b_{1\,\max}$, и меньших, чем $b_{1\,\min}$, функция $\rho(b_1)$ обращается в нуль.

Есть основания считать, что в самом общем случае никакие дальнейшие упрощения уравнений (4) невозможны. Практическое использование этих уравнений определяется при этом возможностью надежного определения функции $\rho(b_1)$ из исследования адсорбции чистого компонента и функции $b_2 = \varphi(b_1)$ из каких-либо других соображений. Значительный интерес, однако, представляет рассмотрение различных частных случаев, при которых некоторые предположения о виде функций $b_2 = \varphi(b_1)$ или $\rho(b_1)$ позволяют продвинуться гораздо дальше и не ограничиваться простым написанием формул (4).

Заметим еще, что для полного описания адсорбционного равновесия в случае смеси газов можно вместо величин a_1 и a_2 (или θ_1 и θ_2) вычислять величины суммарной адсорбции $a_{12} = a_1 + a_2$ (или $\theta_{12} = \theta_1 + \theta_2$) и так называемого коэффициента избирательности [5] α_2, определяемого выражением:

$$\alpha_2 = \frac{N_2^\sigma N_1}{N_1^\sigma N_2} = \frac{a_2 p_1}{a_1 p_2} = \frac{\theta_2 p_1}{\theta_1 p_2} \qquad (5)$$

(здесь N_2^σ и $N_1^\sigma = 1 - N_2^\sigma$ – молярные доли компонентов в адсорбционной фазе, а N_2 и $N_1 = 1 - N_2$ — соответствующие величины для равновесной газовой фазы). Очевидно, что знание величин a_{12} и α_2 при заданных значениях независимых переменных p_1 и p_2 позволяет вычислить соответствующие значения a_1 и a_2.

Первый случай, который мы рассмотрим, совершенно тривиален. Для однородной поверхности (являющейся частным случаем неоднородной) уравнения (4), очевидно, могут быть записаны в форме:

$$\theta_1 = \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2}; \quad \theta_2 = \frac{b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2}; \qquad (6a)$$

$$\theta_{12} = \frac{b_1 p_1 + b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2}. \qquad (6б)$$

Следует подчеркнуть, что в выражении $\theta_i = \frac{a_i}{a^m}$, где a^m — максимальная адсорбция в мономолекулярном слое, величина a^m является одинаковой для обоих компонентов. Обратное предположение не совместимо с молекулярно-кинетической картиной, лежащей в основе излагаемой концепции, и приводит к термодинамическому противоречию. Этот вопрос подробно рассмотрен нами в работе [5]*. С этой точки зрения известная работа Маркгема и Бентона [6] по адсорбции смеси газов неверна, так как в ней допускается, что $a_1^m \neq a_2^m$. По той же причине неверны некоторые выводы Льюиса и его сотрудников [7], также допускавших, что $a_1^m \neq a_2^m$.

Так как для однородной поверхности коэффициенты b_1 и b_2 легко могут быть определены из данных по адсорбции чистых компонентов, то уравнения (6) полностью решают поставленную задачу.

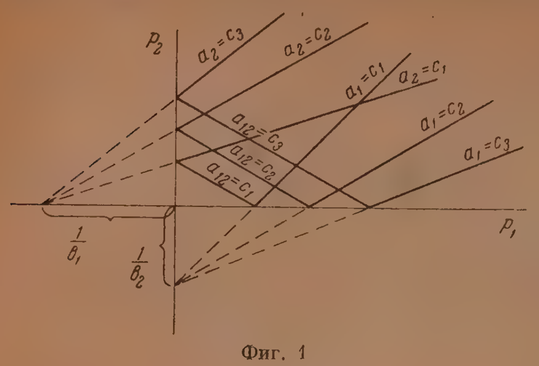
Для дальнейшего важно сделать следующее замечание. Если откладывать по двум координатным осям равновесные парциальные давления p_1 и p_2 (фиг. 1), а по третьей оси — величины a_1, a_2 или a_{12}, то из уравнений (6) следует, что проекции суммарных изостер адсорбции $a_{12} = \mathrm{const}$ на плоскость $a_i = 0$ образуют семейство параллельных прямых с тангенсом угла наклона, равным $-b_1/b_2$; проекции изостер адсорбции первого компонента смеси на ту же плоскость образуют семейство прямых, которые при своем продолжении пересекаются в одной точке с координатами $(0, -1/b_2)$; прямолинейные изостеры адсорбции второго компонента при своем продолжении также пересекаются в одной точке с координатами $(-1/b_1, 0)$.

Из уравнений (6) следует, что коэффициент избирательности в случае однородной поверхности не зависит от p_1 и p_2 и равен отношению коэффициентов b_2 и b_1:

$$\alpha_2 = \frac{b_2}{b_1}.$$

* После опубликования нашей статьи [5] нам стала известна не замеченная нами ранее работа И. Р. Кричевского (ЖФХ 5, 742, 1934), в которой задолго до нашей работы, с исчерпывающей полнотой и строгостью была показана несовместимость предположения $a_1^m \neq a_2^m$ с уравнением Гиббса—Дюгема.

Второй частный случай, который мы рассмотрим, относится уже к неоднородной поверхности и может быть сформулирован следующим образом. Пусть при переходе от одного типа адсорбционных мест на поверхности к другому типу разность энергий адсорбции обоих компонентов остается постоянной



Фиг. 1

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \text{const}. \tag{8}$$

Так как

$$b_i = b_{i0} e^{\varepsilon_i/RT} \tag{9}$$

(b_{i0} — некоторая константа, к физическому смыслу которой мы вернемся ниже), то условие (8) эквивалентно условию:

$$\frac{b_2}{b_1} = \frac{b_{20}}{b_{10}} e^{(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/RT} = k = \text{const}. \tag{10}$$

Используя формулу (10) и рассматривая изостеру суммарной адсорбции ($a_{12} = \text{const}$), можно переписать (4б) в форме:

$$\theta_{12} = \frac{a_{12}}{a^m} = \int_0^\infty \frac{p_1 + kp_2}{\frac{1}{b_1} + p_1 + kp_2} \rho(b_1)\, db_1 = \text{const}. \tag{11}$$

Уравнение (11) позволяет определить вид кривой $p_2 = \varphi(p_1)$, вдоль которой a_{12} остается постоянным (другими словами, позволяет определить уравнение проекции изостеры суммарной адсорбции на плоскость $a_i = 0$). Очевидно, что вдоль этой кривой

$$\frac{1}{a^m}\frac{da_{12}}{dp_1} = \int_0^\infty \frac{\frac{1}{b_1}\left(1 + k\frac{dp_2}{dp_1}\right)}{\left(\frac{1}{b_1} + p_1 + kp_2\right)^2} \rho(b_1)\, db_1 = 0. \tag{12}$$

Уравнение (12) удовлетворяется, если

$$1 + k\frac{dp_2}{dp_1} = 0. \tag{13}$$

Никаких других решений уравнение (12) не имеет, так как по физическому смыслу входящих в нее величин функция

$$\frac{\frac{1}{b_1}\rho(b_1)}{\left(\frac{1}{b_1} + p_1 + kp_2\right)^2}$$

существенно положительна.

Из формулы (13) следует:

$$p_2 = -\frac{1}{k} p_1 + C. \tag{14}$$

Таким образом, при соблюдении условия (8), независимо от вида функции распределения, проекции суммарных изостер на плоскость $a_i = 0$ являются прямыми линиями *.

Во втором сообщении [8] из этой серии было показано, что во всех изученных нами случаях совместной адсорбции бинарных смесей газов проекции изостер суммарной адсорбции на плоскость $a_1 = 0$ действительно являются прямыми линиями. Однако трудно, если не невозможно, представить себе механизм адсорбции, при котором реализовалось бы условие (8). Поэтому представляет интерес вопрос о том, при каких условиях может выполняться уравнение (14) (точно или приближенно), кроме случая (8)?.

Перед анализом этого вопроса выясним, как может быть выражен коэффициент избирательности α при соблюдении условия (8). Для каждого данного типа адсорбционных участков коэффициент α выражается уравнением (7). Так как из уравнения (8) вытекает уравнение (10), то в этом случае α остается постоянным для всей поверхности (при естественном допущении, что коэффициенты b_{i_0} не меняются при переходе от одного типа мест к другому) и равным

$$\alpha_2 = \frac{b_{20}}{b_{10}} e^{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/RT}. \qquad (15)$$

Возможности приближенного вычисления по формуле (15) будут изложены ниже.

Рассмотрение возможных механизмов адсорбции приводит к мысли, что при физической адсорбции наиболее вероятным видом зависимости ε_2 от ε_1 будет:

$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \beta, \qquad (16)$$

где β — некоторая константа, которая, например, при адсорбции за счет дисперсионных сил в первом приближении равна отношению поляризуемостей молекул обоих компонентов. На основании уравнений (16) и (9) можно написать:

$$\frac{b_2}{b_1} = \frac{b_{20}}{b_{10}^{\beta}} b_1^{\beta-1} = k' b_1^{\beta-1}, \qquad (17)$$

где k' — константа. Сравнение уравнений (10) и (17) показывает, что при β, достаточно близком к единице (т. е. в том случае, когда энергии адсорбции обоих компонентов весьма близки друг к другу), все выводы, строго вытекающие из уравнения (10), являются приближенно верными и при соблюдении условия (16), причем степень этого приближения тем выше, чем меньше величина $\delta = \beta - 1$.

Таким образом, при соблюдении наиболее часто реализуемого в действительности условия (16) при достаточно малом δ независимо от вида функции распределения должны быть приближенно правильными уравнения (14) и (15). В пределе, при $\delta = 0$, условие (16) становится эквивалентным условию (8) и уравнения (14) и (15) становятся строгими.

Легко показать, что второй предельный случай, когда компоненты смеси резко отличаются по энергиям адсорбции (точнее, когда $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \gg RT$,

* При обсуждении вопросов, рассматриваемых в этой статье, С. З. Рогинский обратил наше внимание на то, что уравнение (14) может быть получено из сопоставления уравнения

$$\theta_1^0 = \int_0^\infty \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1} \rho(b_1)\, db_1$$

и уравнения (4б) при дополнительном предположении $\theta_1^0 = \theta_{12}^0$.

что практически эквивалентно условию, что β должна быть величиной порядка единицы или больше), соответствует решению, данному Рогинским и Тодесом [4] (при дополнительном условии $\varepsilon_{i\,max} - \varepsilon_{i\,min} \gg 4RT$). Так как цитируемые авторы не подчеркнули достаточно явно, что их решение справедливо только при условии $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \gg RT$ *, то нам представляется целесообразным коротко остановиться на этом. Мы ограничимся разбором двух только выводов, к которым приходят Рогинский и Тодес.

Отношение степеней заполнения данного сорта адсорбционных мест молекулами обоих компонентов Рогинский и Тодес вычисляют по формуле, которая в наших обозначениях имеет такой вид

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{b_{20}}{b_{10}} \frac{p_1}{p_2} e^{\varepsilon_1(\beta-1)/RT}. \qquad (18)$$

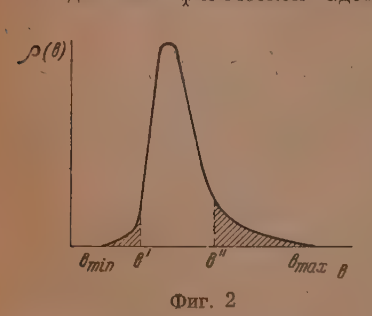
Если величины p_1 и p_2 одинакового порядка (и тем более, если $p_1 \gg p_2$), Рогинский и Тодес считают, что на всех участках можно пренебречь величиной θ_1 по сравнению с θ_2. Очевидно, что этот вывод справедлив только при $\varepsilon_1(\beta - 1) \gg RT$. При достаточно больших p_2 отношение θ_2/θ_1 может стать равным единице (при определенном значении $\varepsilon_1 = \varepsilon_1^*$). Из уравнения (18) получается

$$\varepsilon_1^* = \frac{RT}{\beta - 1} \ln \frac{p_2 b_{10}}{p_1 b_{20}}. \qquad (19)$$

Рогинский и Тодес считают, что при $\varepsilon_1 > \varepsilon_1^*$ можно пренебречь θ_1 по сравнению с θ_2, а при $\varepsilon_1 < \varepsilon_1^*$ можно пренебречь θ_2 по сравнению с θ_1. Совершенно очевидно, что и этот вывод справедлив только при $\varepsilon_1(\beta - 1) \gg RT$, а это условие практически эквивалентно условию $\beta \gg 1$.

Следует отметить, что среди рассмотренных Рогинским и Тодесом случаев имеется один, где условие $\beta \gg 1$ не требуется. Это — случай отсутствия корреляции между энергиями адсорбции отдельных компонентов. Однако именно для этого случая цитируемым авторам не удалось исключить из выражений для адсорбции смеси функцию распределения.

Возвратимся снова к анализу уравнений (4). Можно думать, что при исследовании физической адсорбции практически наиболее интересен случай, когда выполняется условие (16), а величина β хотя и близка к единице, но не настолько, чтобы считать уравнение (10) хорошей аппроксимацией для уравнения (17). В этом случае возможно достаточно хорошее приближенное решение вопроса, если наложить некоторое, как нам кажется, вполне естественное ограничение на вид функции распределения. Будем считать, что функция распределения имеет достаточно острый максимум. Физически это означает, что хотя на поверхности встречаются участки с очень резко различающимися друг от друга значениями энергий адсорбции (и, соответственно, адсорбционных коэффициентов), но доля таких участков сравнительно невелика. На основной части поверхности это различие не столь велико. Другими словами, интегрирование в уравнениях (4) приближенно может быть произведено не от b_{min} до b_{max}, а в значительно более узких пределах, от некоторого b' до b'' (фиг. 2), причем b' и b'' определяются тем, что вне этих пре-



Фиг. 2

* Условие $\varepsilon_{i\,max} - \varepsilon_{i\,min} \gg 4RT$ подчеркнуто этими авторами с полной отчетливостью.

делов функция распределения принимает значения, мало отличающиеся от нуля. Очевидно, что этот способ интегрирования означает пренебрежение заштрихованной на фиг. 2 площадью по сравнению со всей площадью под кривой. Само собой разумеется, что положение b' и b'' не может быть фиксировано точно. Оно определяется формой кривой распределения и желаемой степенью точности. Ясно также, что подобный способ интегрирования не применим при очень малых степенях заполнения, при которых отбрасываемые типы участков могут играть решающую роль.

Найдем, во сколько раз может изменяться отношение b_2/b_1 в выбранном интервале от b' до b''. Пользуясь уравнениями (17) и (9), мы можем написать:

$$\frac{b_2''}{b_1''} : \frac{b_2'}{b_1'} = e^{(\varepsilon_1'' - \varepsilon_1')(\beta - 1)/RT}, \tag{20}$$

где ε_1'' и ε_1' — значения энергий адсорбции первого компонента, соответственно на участках, характеризуемых значениями адсорбционного коэффициента b_1'' и b_1'.

Формула (20) показывает, что в рассматриваемом нами случае внутри интервала от $\frac{b_2''}{b_1''}$ до $\frac{b_2'}{b_1'}$ отношение $\frac{b_2}{b_1}$ может быть аппроксимировано некоторой константой тем лучше, чем меньше произведение $(\varepsilon_1'' - \varepsilon_1')(\beta - 1)$ по сравнению с RT. При этом для заданной степени точности подобной аппроксимации чем меньше отличаются друг от друга энергии адсорбции обоих компонентов, т. е. чем ближе β к единице, тем меньше требования к узости интервала $\varepsilon_1'' - \varepsilon_1'$. В пределе при $\beta = 1$ этот интервал может быть сколь угодно широк. Наоборот, чем уже интервал $\varepsilon_1'' - \varepsilon_1'$, тем меньше требования к величине β. В пределе, при очень малом $\varepsilon_1'' - \varepsilon_1'$ величина β может быть какой угодно. В общем случае, как уже было сказано, возможность аппроксимации отношения $\frac{b_2}{b_1}$ некоторой константой определяется двумя факторами: незначительным различием энергий адсорбции и сравнительной узостью «интервала неоднородности» на основной части поверхности. Выше было показано, что если $b_2/b_1 \approx \text{const}$, то приближенно справедливы уравнения (14) и (15).

Нам кажется, что в отличие от рассмотренных ранее предельных случаев достаточно часто реализуется случай, характеризующийся условием:

$$(\varepsilon_1'' - \varepsilon_1')(\beta - 1) \ll RT. \tag{21}$$

Конечно, это утверждение не может быть доказано непосредственно, так как нам неизвестны значения л о к а л ь н ы х энергий адсорбции ε, однако в его пользу можно привести ряд косвенных аргументов. Сравнение определяемых из опыта теплот адсорбции различных газов на одном и том же адсорбенте или попытка оценить отношение локальных энергий адсорбции молекул различных газов на определенном типе адсорбционных мест из отношения поляризуемостей этих молекул показывает, что весьма часто множитель $(\beta - 1)$ составляет 0,1 — 0,3. Что касается до множителя $(\varepsilon_1'' - \varepsilon_1')$, то хотя оценить его количественно не представляется возможным, но есть основания считать, что для практически наиболее важных адсорбентов (активные угли, силикагели) этот множитель невелик. Для силикагелей этот вывод следует, например, из опытов Киселева и его сотрудников [9], показавших практически полное совпадение так называемых «абсолютных» изотерм адсорбции азота и других паров на различных по происхождению и по структуре силикагелях. Так как невероятно, чтобы столь различные силикагели имели одинаково неоднородную поверх-

ность, то приходится думать, что основная часть их поверхности достаточно однородна, а это, очевидно, означает, что разность $(\varepsilon_1'' - \varepsilon_1')$ мала.

Для активных углей в качестве косвенных подтверждений этой точки зрения укажем на следующие соображения:

1. Изотермы адсорбции на углях часто удается хорошо описать интерполяционными формулами типа $a = kp^{1/n}$; как известно, статистическая теория адсорбции [2, 3] приводит в этом случае к экспоненциальному распределению поверхности по значениям локальных энергий адсорбции, т. е. к узости интервала $\varepsilon_1'' - \varepsilon_1'$.

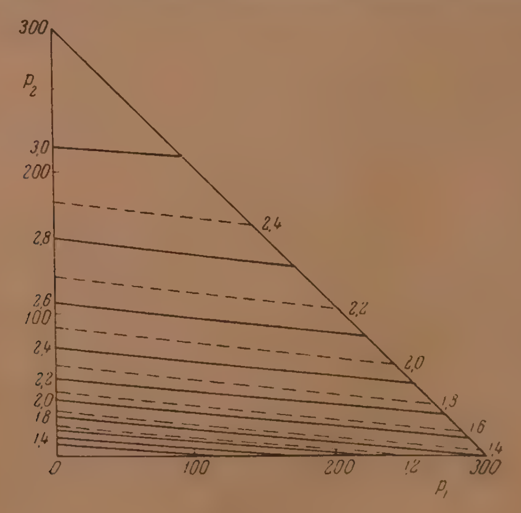
2. Дифференциальные теплоты адсорбции с ростом степени заполнения поверхности (см., например, [8]) сперва круто падают, а затем при дальнейшем заполнении поверхности изменяются весьма медленно. Хотя количественный переход от такой кривой к функции распределения повдрэностм по значениям локальных энергий адсорбции невозможен, но качественно это также указывает на то, что на основной части поверхности величина ε меняется мало.

3. Анализ характеристических кривых привел Радушкевича [10] к выводу, что в отношении размеров «элементарных адсорбционных объемов» активные угли являются весьма монодисперсными системами. Как нам кажется, этот вывод также согласуется с представлением о том, что на основной части поверхности величина ε меняется незначительно.

* * *

К сожалению, в литературе почти отсутствуют надежные экспериментальные данные по адсорбции смесей газов. Поэтому при сопоставлении аезультатов сделанного выше анализа с опытом мы вынуждены ограничиться нашими измерениями [5, 8] по совместной адсорбции этилена и двуокиси углерода (при 25°) и этилена и пропилена (при 7 и 25°) на активном угле.

Прежде всего отметим, что во всех изученных системах весьма хорошо выполняется правило прямолинейности проекций суммарных изостер адсорбции на плоскость $a_i = 0$. На фиг. 3 показаны семейства подобных проекций



Фиг. 3

для случая этилен — пропилен. На этой фигуре по оси абсцисс отложено парциальное давление этилена, по оси ординат — пропилена. Сплошными прямыми изображены проекции суммарных изостер адсорбции при 7°;

пунктирными — при 25°. Числа около каждой прямой указывают величину суммарной адсорбции для данной изостеры в миллимолях на грамм. С нашей точки зрения, факт прямолинейности этих изостер является следствием того, что в изученных нами системах реализуется условие (21).

Отметим еще, что, насколько можно судить по приведенным в статье Льюиса и его сотрудников [11] числовым данным по адсорбции бинарных газовых смесей, это правило выполняется и в изученных ими системах. При выполнении этого правила, очевидно, очень легко построить поверхность суммарной адсорбции по изотермам адсорбции двух чистых компонентов.

В отличие от требований приближенной теории, изложенной выше, проекции изостер суммарной адсорбции не параллельны друг другу. Абсолютная величина тангенса угла наклона экспериментальных прямых несколько увеличивается с ростом степени заполнения поверхности.

Как было показано в работе [8], коэффициент избирательности α_2 остается практически постоянным вдоль каждой изостеры, как этого требует изложенная выше приближенная теория, но несколько уменьшается с ростом степени заполнения поверхности.

С точки зрения, изложенной в этой статье, можно легко понять причину увеличения с ростом степени заполнения наклона проекций изостер суммарной адсорбции и уменьшения коэффициента избирательности α_2. В самом деле, чем меньше степень заполнения, тем сильнее должно сказываться на общем результате влияние адсорбционных участков с наибольшими значениями энергии адсорбции. Из сравнения уравнений (10) и (16) очевидно, что абсолютная величина тангенса угла наклона проекции изостеры на плоскость $a_i = 0$ должна быть тем меньше, чем сильнее влияние участков с большими значениями ε_1 (и, следовательно, с бóльшими значениями b_1).

Исключая из уравнений (15) и (16) ε_2, мы непосредственно убеждаемся, что участкам с повышенным значением ε_1 соответствуют повышенные значения коэффициента избирательности α_2. Следовательно, при уменьшении степени заполнения среднее значение α_2 по всей поверхности должно увеличиваться.

Таким образом, рассмотренная в этой статье приближенная статистическая теория адсорбции бинарных газовых смесей находится в хорошем полуколичественном согласии с результатами опыта. В то же время эта теория в настоящее время еще не может количественно решить задачу, сформулированную в начале статьи, так как она не указывает способа вычисления коэффициента избирательности α_2. В связи с этим рассмотрим в заключение вопрос о возможности приближенной оценки значения этого коэффициента по формуле (15).

Исходя из представлений простейшей схемы адсорбции по Ленгмюру, мы можем написать:

$$\frac{b_{20}}{b_{10}} \approx \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}, \tag{22}$$

где M_1 и M_2 — молекулярные веса адсорбирующихся газов. Что же касается до входящей в формулу (15) величины $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$, то можно попробовать для не слишком малых заполнений аппроксимировать ее разностью дифференциальных теплот адсорбции q_i^0 обоих чистых компонентов при одинаковом заполнении:

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \approx q_2^0 - q_1^0. \tag{23}$$

Несомненно, что эта аппроксимация не особенно точна и допустима только в той области, где кривые зависимости дифференциальных теплот адсорбции от степени заполнения имеют малый наклон. В пользу разумности подобной аппроксимации можно привести тот аргумент, что разность

$(q^\circ_2 - q^\circ_1)$ автоматически учитывает роль участков с повышенными значениями энергий адсорбции, и поэтому применение этой разности вместо разности $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$ должно привести к наблюдающейся на опыте зависимости α_2 от заполнения.

Подставляя уравнения (22) и (23) в уравнение (15), получим:

$$\alpha_2 \approx \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}\, e^{(q_2^0 - q_1^0)/RT} \tag{24}$$

Пользуясь значениями q_2° и q_1°, полученными нами для адсорбции чистых этилена и пропилена [8] на угле, мы вычислили по формуле (24) значения α_2 для интересующей нас системы. Это вычисление привело даже к несколько неожиданно хорошему согласию с опытом, как это видно в таблице.

a_{12} в мМ/г	α_2 вычисленное	α_2 найденное
1,4	14,0	15,0
1,8	12,8	13,5
2,0	11,8	12,2

Несмотря на это согласие, мы воздержимся в настоящее время от утверждения о достаточно универсальном характере приведенного метода расчета.

Авторы глубоко благодарны М. М. Дубинину и Б. В. Ильину, проявлявшим постоянный интерес и оказывавшим всяческое содействие проведенной работе. Авторы считают своим долгом принести также свою признательность С. З. Рогинскому за интересное и плодотворное обсуждение изложенных выше результатов.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены общие уравнения, к которым приводит теория адсорбции бинарных газовых смесей на неоднородных поверхностях при отсутствии взаимодействия.
2. Показано, в каких случаях возможно вычисление адсорбции из смеси по известным изотермам адсорбции чистых компонентов без промежуточного нахождения функции распределения.
3. Выведено правило прямолинейности проекций изостер суммарной адсорбции на плоскость $a_i = 0$ и показана область выполнимости этого правила.
4. Указан путь приближенной оценки значений коэффициента избирательности для тех случаев, когда выполняется правило прямолинейности изостер суммарной адсорбции.
5. Сделано сопоставление полученных выводов с результатами экспериментального исследования адсорбции бинарных газовых смесей на активном угле и показано хорошее согласие теории с опытом.

Институт физической химии
Академии наук СССР
и
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27.V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Magnus, Trans. Faraday Soc. 28, 386 (1932).
2. Я. Б. Зельдович, Acta Phys. Chim. URSS 1, 961 (1934).
3. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, М., 1950.
4. С. З. Рогинский, О. М. Тодес, Acta Phys. Chim. URSS 20, 307, 695 (1945).
5. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, ЖФХ 26, 253 (1952).
6. E. C. Markham, A. F. Benton, J. Am. Chem. Soc. 53, 497 (1931).
7. W. K. Lewis, E. R. Gilliland, B. Chertow, W. H. Hoffman, J. Am. Chem. Soc. 72, 1153 (1950).
8. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, Изв. АН СССР, ОХН, № 6 (1952).
9. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, В. П. Древинг, М. В. Гурьев, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, ДАН 77, 77 (1951).
10. Л. В. Радушкевич, ЖФХ 23, 1410 (1949).
11. W. K. Lewis, E. R. Gilliland, B. Chertow, D. Bareis, J. Am. Chem. Soc. 72, 1160 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 1

Н. П. КЕЙЕР

ВЫЯСНЕНИЕ РОЛИ РАЗЛИЧНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА НА МЕТАЛЛИЧЕСКОМ НИКЕЛЕ

СООБЩЕНИЕ 2. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРИРОВАНИЯ И АКТИВИРОВАННОЙ АДСОРБЦИИ АЦЕТИЛЕНА НА НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В первой части статьи [1] были изложены результаты исследования активной поверхности никелевого катализатора при помощи дифференциального изотопного метода. Изучался металлический никель, приготовленный по способу Бага и Егупова, выщелачиванием 50%-ного сплава никеля с алюминием. Прочная активированная адсорбция ацетилена на катализаторе наблюдается при комнатной температуре. Значительная часть ацетилена адсорбируется необратимо, т. е. ни при каких условиях не может быть снята с поверхности в виде ацетилена. При повышении температуры выше 150°, наряду с ацетиленом, в значительных количествах десорбируется водород и метан.

При помощи дифференциального изотопного метода было установлено, что активная поверхность неоднородна по энергиям активации адсорбции ацетилена. На активных адсорбционных центрах, отличающихся теплотами адсорбции и энергиями активации, протекают различные типы каталитических реакций. Реакция гидрирования осуществляется только на небольшой группе адсорбционных центров, занимающих 4—6% поверхности. Эти адсорбционные центры составляют часть от тех, на которых имеет место обратимая адсорбция. Образование метана происходит на активных центрах, соответствующих более низким заполнениям, т. е. обладающих более высокими теплотами адсорбции и низкими энергиями активации. Распад ацетилена с выделением водорода и образованием поверхностного соединения типа карбида никеля происходит за счет ацетилена, адсорбированного на наиболее активных центрах.

Исследование препарата катализатора после нескольких адсорбционных опытов при помощи лучей Рентгена * показало, что катализатор содержит, помимо металлического никеля и остатков окиси алюминия Al_2O_3, карбид никеля Ni_3C [2], образовавшийся при взаимодействии ацетилена с металлическим никелем.

Ввиду установленной неоднородности активной поверхности представлялось интересным исследовать распределение активных центров по энергиям активации адсорбции ацетилена и определить зависимость изменения энергии активации от заполнения.

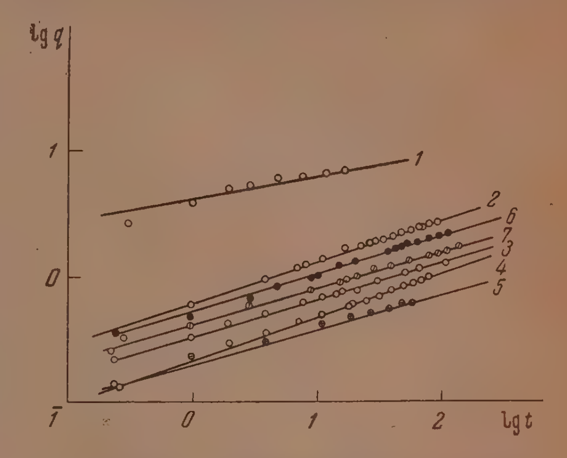
1. Определение функции распределения активных адсорбционных центров по энергиям активации адсорбции ацетилена

Для нахождения функции распределения со всеми входящими в нее константами, а также для нахождения изменения энергии активации

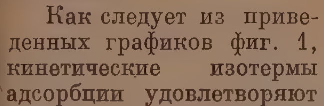
* Пользуюсь случаем выразить глубокую благодарность М. Я. Кушнерову за проведение рентгеновского исследования образца.

должны быть измерены хотя бы две кинетические изотермы при двух температурах [3].

Повторные опыты по адсорбции ацетилена на одной и той же навеске никогда не давали совпадающих результатов. На фиг. 1 представлены кинетические изотермы адсорбции для ряда последовательных опытов на одной и той же навеске катализатора. Между опытами проводилась тренировка длительной откачкой при температуре 300—500°, до давления 10^{-5} мм рт. ст. Температура и длительность тренировки варьировались. Как видно из приведенного графика, адсорбция на свежеоттренированной поверхности превосходит в 2,5 раза и более адсорбцию во всех последующих опытах (фиг. 1). Повышение температуры тренировки до 500° не приводит к воспроизводимости активной поверхности. От опыта к опыту наблюдается прогрессивное отравление контакта.



Фиг. 1. Кинетика адсорбции ацетилена в билогарифмических координатах $\lg q$ от $\lg t$; *1* — опыт I, свежеоттренированный образец; *2* — опыт 2, образец из опыта 1 тренировка при 360° 10 час; *3* — опыт 3, тот же образец, тренировка при 350° 1,5 час.; *4* — опыт 4, тот же образец, тренировка при 350° 1 час; *5* — опыт 5, тот же образец, тренировка при 50° 1 час; *6* — опыт 6, тот же образец тренировка при 500° 1 час; *7* — опыт 7, тот же образец, тренировка при 500° 1 час.



Как следует из приведенных графиков фиг. 1, кинетические изотермы адсорбции удовлетворяют уравнению, ранее найденному для адсорбции многих газов на различных углях, закиси никеля и других катализаторах:

$$q = At^{1/n} \tag{1}$$

где

$$1/n = \alpha RT, \tag{2}$$

а

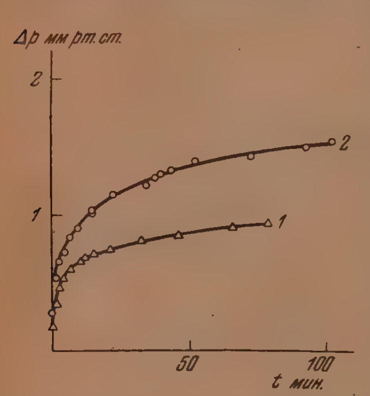
$$A = \frac{H}{\alpha\,(\tau_0)^{\alpha RT}}\,. \tag{3}$$

Здесь α и H — постоянные, характеризующие функцию распределения активных мест по энергиям активации $\rho(E) = He^{\alpha E}$(4). Как видно из фиг. 1, при проведении нескольких адсорбционных опытов на одной навеске наблюдается отравление, которое мало сказывается на наклоне прямых, представляющих кинетику адсорбции в билогарифмических координатах. В табл. 1 представлены величины $\lg A$ и α для этих опытов. Можно видеть, что α увеличивается для отравленной поверхности (по сравнению с первым опытом), а затем меняется мало. Величина H при отравлении падает. Отсутствие в данных опытах видимой связи между изменением α и A означает, что падение A связано с падением в величине H. Так как на одной и той же навеске нельзя было провести двух воспроизводимых опытов, то пришлось каждый опыт проводить на свежей навеске катализатора. Тождественность всех условий, сопровождающих опыт, являлась необходимым условием для получения воспроизводимых результатов. Навеска бралась по 0,5 г. Никель предварительно сушился в течение часа при температуре ~130—150° в токе азота. Тренировка в этих опытах произво-

Таблица 1

№ опыта	Давление в мм рт. ст.	Температура в °C	lg A	α (кал/г-мол)$^{-1}$	Условия тренировки
1	5,88	22,2	0,6	$2{,}8\cdot10^{-4}$	Свежеприготвленный образец, обезгаженный при 300° 1 час
2	2,67	25,6	$\bar{1}{,}78$	$5{,}8\cdot10^{-4}$	при 360° 10 час.
3	2,77	25,5	$\bar{1}{,}52$	$5{,}0\cdot10^{-4}$	при 350° 1,5 часа
4	2,67	25,9	$\bar{1}{,}37$	$5{,}7\cdot10^{-4}$	при 350° 1 час
5	2,84	25,7	$\bar{1}{,}30$	$4{,}0\cdot10^{-4}$	при 350° 1 час
6	2,77	25,5	$\bar{1}{,}72$	$5{,}0\cdot10^{-4}$	при 500° 1 час
7	5,39	25,0	$\bar{1}{,}62$	$4{,}7\cdot10^{-4}$	при 500° 1 час

дилась в строго постоянных условиях. Образец обезгаживался непрерывной откачкой до 10^{-4} мм рт. ст. при 300° в течение 2 час. с ловушкой, погруженной в жидкий азот. Затем при этой же температуре образовавшиеся на поверхности окислы никеля восстанавливались водородом. По окончании восстановления водород откачивался, ловушка вынималась на 20 мин. из жидкого воздуха для удаления сконденсировавшейся в ней воды, после чего помещалась в тающую углекислоту. Окончательное обезгаживание катализатора происходило при 500° откачкой ртутно-конденсационным насосом в течение часа. На фиг. 2 представлены две кинетические изотермы адсорбции, измеренные при 0 и 19,5° при одинаковом давлении.



Фиг. 2. Кинетика адсорбции ацетилена на образце предварительно высушенного никеля: *1*—опыт 8 (*T* 0° *P* 4,478 мм рт. ст.); *2*— опыт 9 (*T* 19,5°, *P* 4,355 мм. рт. ст.)

В табл. 2 представлены константы, характеризующие кинетическую кривую, найденные из наклона кинетических изотерм в билогарифмических координатах.

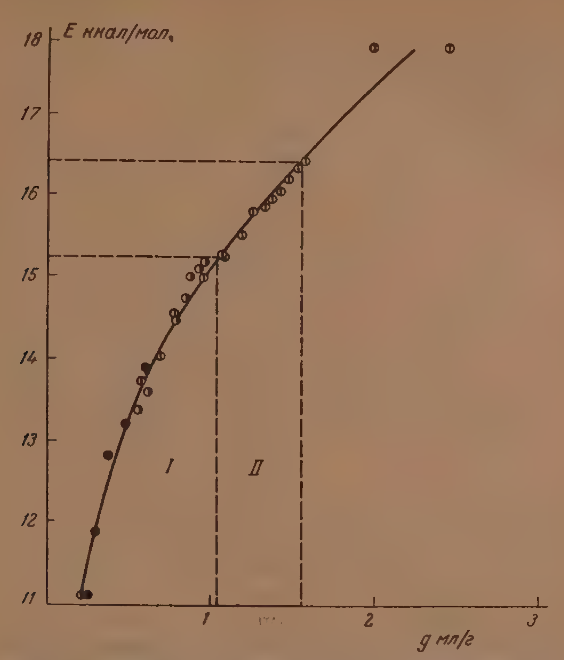
Из смещения кинетических изотерм, измеренных при температуре 0 и 19,5° по координате $RT\lg t$, была определена константа $\lg\tau_0$, равная (—9,75). При помощи констант α, $\lg\tau_0$ и A были найдены постоянные, характеризующие функцию распределения активных центров по энергиям активации адсорбции ацетилена [4]. Полный вид функции распределения выражается уравнением:

$$\rho(E) = 2{,}13\cdot10^{-12}\, e^{3{,}86\cdot10^{-4}\,E}\ (\text{кал}/\text{моль})^{-1} \qquad (5)$$

Таблица 2

№ опыта	Температура в °C	Давление в мм рт. ст.	αRT	$\alpha\cdot10^4$ (кал/г·мол.)$^{-1}$	lg A
8	19,5 ± 0,1	4,55	0,25	4,37	—0,26
9	19,5 ± 0,1	4,35	0,23	3,86	—0,26
10	0	4,48	0,21	3,85	—0,41
11	0	4,48	0,21	3,85	—0,41

Изменение энергии активации в зависимости от величины адсорбции, найденное по уравнению Рогинского [3], представлено на фиг. 3. Энергия активации растет от 11 до 18 ккал/моль при изменении величины адсорбции от 0,256 до 2,56 мл/г.



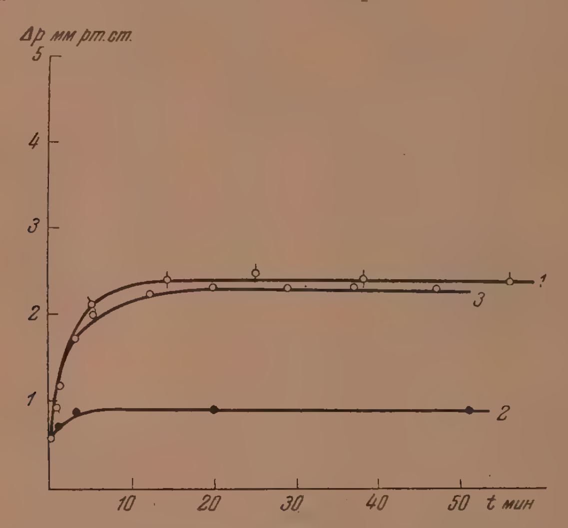
Фиг. 3. Изменение энергии активации адсорбции ацетилена при изменении величины адсорбци на образце предварительно высушенного никеля.

2. Сравнение скорости адсорбции компонентов реакции со скоростью гидрирования ацетилена

В литературе имеются указания, что в ряде случаев, в частности для гидрирования этилена на никеле, завершенная адсорбция является стадией, выводящей активные центры из каталитической реакции, а реакция гидрирования протекает в предадсорбционном состоянии [5]. Необходимо было проверить, не происходит ли и в нашем случае гидрирование по этому механизму наряду с адсорбционным, так как тогда найденная нами гидрирующая группа активных центров могла бы оказаться только небольшой частью каталитически активных центров. Совпадение или близкие значения начальных скоростей адсорбции и гидрирования было бы почти однозначным доказательством наличия адсорбционного механизма, в то же время сильное превышение начальной скорости гидрирования свидетельствовало бы о другом механизме.

Для проверки этой гипотезы нами были проведены опыты, позволяющие судить о скорости начальных стадий этих процессов. Начальная скорость процесса (выраженная уменьшением объема газа в минуту на грамм катализатора) при впуске смеси ацетилена с водородом (1 : 2) на свежеоттренированный катализатор равна 1,53 мл в 1 мин. на 1 г (опыт 18). Начальная скорость адсорбции ацетилена, также на свежеоттренированной поверхности никеля, равняется 1,57 мл в 1 мин. (опыт 19). Близкие значения начальных скоростей в этих опытах, однако, не могут считаться доказательством адсорбционного механизма гидрирования, так как было обнаружено, что в опыте 18, наряду с гидрированием, имеет место быстрый про-

цесс необратимой адсорбции ацетилена. В опыте 18 необратимо адсорбировалось ацетилена 3,06 мл/г, в опыте 19 в равновесии адсорбировалось 2,55 мл/г. Для того чтобы судить об истинной начальной скорости процесса гидрирования, были проведены сравнительные опыты по гидрированию и адсорбции на навеске катализатора, на которой предварительно была проведена адсорбция водорода и ацетилена, а затем образец обезгажен при комнатной температуре, при этом с поверхности была снята часть обратимо адсорбировавшегося ацетилена и водорода.

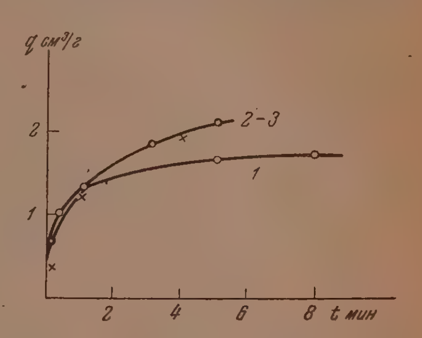


Фиг. 4. Кинетика гидрирования ацетилена, выраженная падением давления в реакторе на 1 г катализатора: *1* — опыт 20, гидрирование при комнатной температуре на поверхности, обезгаженной после адсорбции ацетилена при комнатной температуре; *2* — опыт 21, адсорбция ацетилена на образце после опыта 20, обезгаженном при комнатной температуре; *3* — гидрирование при комнатной температуре на том же образец, обезгаженном при комнатной температуре после опытов 18—21

Таблица 3

№ опыта	Давление ацетилена (Po) в мм рт. ст.	Давление водорода (Po) в мм рт. ст.	Температура в °C	Ацетилен в мм рт. ст.			Водород в мм рт. ст.		
				на гидрирование	на адсорбцию	осталось	на гидрирование	на адсорбцию	осталось
33	—	6,068	19	—	—	—	—	0,547	5,521
19	2,927	—	19	—	3,875	0,442			
20	1,05	2,24	19	0,64	0,39	0,009	1,28	0,96	0
21	1,01	—	19	—	0,933	0,078	—	—	—
22	0,91	2,03	48	0,635	0,23	0,04	1,27	0,76	—
23	0,794	1,693	100	0,547	0,198	0,049	1,094	0,546	0,053
24	1,05	2,568	20	0,636	0,385	0,01	1,33	0,995	0,243
25	0,179	0,427	19	0,078	0,101	—	0,156	0,244	0,027
26	1,204	0,36	20	0,168	1,036	—	0,336	0,024	—
27	1,794	0,362	19	0,329	1,455	—	0,65	—	—
28	0,38	0,681	10	0,205	0,153	0,022	0,41	0,271	—
29	0,38	0,681	19	0,205	0,153	0,022	0,41	0,271	—
30	0,373	1,502	20	0,32	0,053	—	0,64	0,492	0,369
31	0,362	3,604	19	0,283	0,068	0,011	0,566	0,948	2,09

На фиг. 4 кривая *1* изображает кинетику гидрирования ацетилена в смеси 1 : 2 при комнатной температуре (опыт 20, табл. 3). По окончании гидрирования образец был опять обезгажен при комнатной температуре и на нем была проведена адсорбция ацетилена (опыт 21) при давлении, равном 1,01 мм рт. ст., совпадающем с парциальным давлением ацетилена в опыте 20 по гидрированию. Кинетика адсорбции изображена на фиг. 4, кривая *2*. Сравнение начальных скоростей обоих процессов показывает, что они близки. За первые 5 сек. давление в опыте 20 по гидрированию упало на 0,26 мм рт. ст., а за одну минуту на 1,005 мм рт. ст. В адсорбционном опыте за первые 5 сек. давление упало на 0,326 мм рт. ст., а за минуту на 0,784 мм рт. ст. Как можно видеть, начальная скорость гидрирования не превышает и в этом случае скорость адсорбции. С течением времени, как видно на фиг. 4, скорость гидрирования начинает обгонять скорость адсорбции, так как гидрирующая поверхность все время возобновляется. Замедление в этом случае наступает только по мере израсходования компонентов реакции в исходной смеси. В опыте 20 прогидрировалось всего 61% ацетилена, остальной ацетилен пошел на адсорбцию. Водород также израсходовался на гидрирование только на 57%, остальные 43% адсорбировались. При этом адсорбировалось водорода почти в 2 раза больше, чем в опыте 18, где адсорбция водорода происходила на свежеоттренированной поверхности при давлении, превышающем давление в опыте 20 почти в 3 раза (табл. 3).



Фиг. 5. Зависимость кинетики гидрирования ацетилена в смеси ацетилена с водородом 1 : 2 от температуры: *1* — опыт 23 (*T* 100°, *P* смеси 2,487 мм. рт. ст.); *2* — опыт 22 (*T* 48°, *P* смеси 2,94 мм. рт. ст.); *3* — опыт 20 (*T* 19,5°, *P* смеси 3,29 мм. рт. ст.)

Неполное израсходование ацетилена на гидрирование могло произойти либо из-за одновременной адсорбции ацетилена на неактивных для гидрирования центрах, либо, в конце процесса на гидрирующих центрах, из-за недостатка водорода,— вследствие более быстрой его адсорбции. С ростом давления водорода в смеси количество адсорбированного водорода растет (табл. 5, опыты 28—31), а ацетилена падает, не снижаясь до нуля. Этот факт свидетельствует о том, что процесс адсорбции ацетилена идет одновременно с гидрированием на неактивных каталитически центрах, выводя ацетилен из реакции. Вместе с тем, опыты 20, 28 и 29 показывают, что адсорбция водорода в этих условиях происходит со скоростью одного порядка с реакцией гидрирования. В опытах со смесями ацетилена с водородом 1 : 2 из-за недостатка водорода, вследствие его частичной адсорбции, имеется повышенное количество адсорбированного ацетилена. Опыты (22—24), фиг. 5, табл. 3, представляют влияние температуры на скорость гидрирования. Можно видеть, что отсутствует ощутимое влияние подъема температуры до 100° на скорость процесса. С ростом температуры от 19 до 100° количество адсорбированного ацетилена падает от 37 до 25%, а водорода от 39 до 32%; количество прогидрированного ацетилена растет от 61 до 70%. Остаточное давление ацетилена и водорода растет (опыт 23, табл. 3). Увеличение парциального давления ацетилена (опыты 25—26) снижает величину адсорбции водорода, вероятно, за счет роста скорости гидрирования. При избытке ацетилена на гидрирование используется часть ранее адсорбированного на поверхности водорода.

Из этой серии опытов можно сделать следующие выводы: 1) гидрирование ацетилена проходит через стадию завершенной адсорбции; 2) наряду с гидрированием происходит адсорбция, которая выводит ацетилен и водо-

род из реакции. Адсорбция ацетилена в этих условиях согласуется с тем фактом, что не все обратимо адсорбирующие ацетилен адсорбционные центры являются гидрирующими; 3) адсорбция водорода в присутствии адсорбированного ацетилена повышается; 4) каталитическая активность не меняется в повторных опытах; 5) с ростом температуры растет минимальное давление ацетилена, необходимое для гидрирования; 6) адсорбция водорода в присутствии ацетилена выше, чем на чистой поверхности.

3. Обсуждение результатов

Изложенные в этой части статьи данные в совокупности с данными первой части дают возможность сделать некоторые заключения о механизме гидрирования ацетилена и образования метана на металлическом никеле.

а) **Гидрирование ацетилена.** Как было показано, гидрирование ацетилена проходит через стадию завершенной адсорбции. Каталитически активной является небольшая группа адсорбционных центров, занимающая ~4—6% поверхности. Эта группа активных центров характеризуется определенными значениями энергии активации и теплот адсорбции. На мало активном образце гидрирование происходит на активных центрах с энергиями активации 15—16 ккал/моль, на активном образце эти значения ниже.

Опыты с применением дифференциального изотопного метода показали, что гидрирование происходит на части активных центров, на которых происходит обратимая адсорбция ацетилена. Первая прогидрированная порция ацетилена во всех случаях близка по составу к первой десорбированной при комнатной температуре порции ацетилена. Это означает, что гидрирование происходит на группе активных центров, которая обладает минимальными или близкими к ним энергиями активации десорбции (фиг. 6, заштрихованная область *бв*). На активных центрах с более высокими величинами энергии активации адсорбции гидрирования не происходит.

Можно было бы предположить, что одним из условий для гидрирования является также геометрическая близость адсорбционных центров ацетилена и водорода. Наряду с этим следует учесть, что в опытах, где первым адсорбируется водород, а затем этот катализатор приводится в контакт с ацетиленом, образуется лишь незначительное количество в основном этилена. Это свидетельствует о том, что механизм гидрирования адсорбированного ацетилена включает стадию взаимодействия со свободным водородом.

Механизм гидрирования часто обсуждался в литературе, большей частью на примере гидрирования этилена. Гидрирование ацетилена представляется более сложным. Мы попытаемся дать механизм, который удовлетворял бы сумме наших наблюдений. Первой стадией является обратимая адсорбция ацетилена с раскрытием одной связи и ослаблением второй:

$$C_2H_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} \underset{\text{Ni}}{\underset{|}{\text{CH}}} = \underset{\text{Ni}}{\underset{|}{\text{CH}}} \qquad (1)$$

Вторая стадия взаимодействие адсорбированного ацетилена с водородом, адсорбированным на соседних активных центрах:

$$\underset{\text{Ni}}{\underset{|}{\text{CH}}} = \underset{\text{Ni}}{\underset{|}{\text{CH}}} + (H_2)_{\text{адс.}} \xrightarrow{3} \underset{\text{Ni}}{\underset{|}{\text{CH}_2}} - \underset{\text{Ni}}{\underset{|}{\text{CH}_2}} \qquad (2)$$

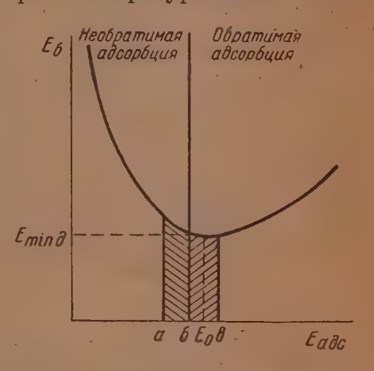
При этом происходит образование промежуточного комплекса, по составу соответствующего этилену. Этот комплекс может либо перейти в этилен и выделиться в газовую фазу, либо претерпеть дальнейшее взаимодейст-

вие с водородом из газовой фазы, адсорбировавшимся на освободившемся активном центре:

$$\begin{array}{c} \overset{4}{\nearrow} C_2H_4 \\ \underset{\substack{|\\ Ni}}{CH_2} - \underset{\substack{|\\ Ni}}{CH_2} \xrightarrow[5]{+(H_2)_{адс.}} C_2H_6 \end{array} \qquad (3)$$

В нашем случае, вследствие избытка водорода, реакция (5) протекает быстрее, чем (4), и определяет соотношение этилена и этана. С ростом температуры скорость обратной реакции (2) растет быстрее прямой; по этой причине кажущийся температурный коэффициент реакции гидрирования отсутствует или даже становится отрицательным. Можно думать, что причиной, по которой гидрирование не происходит на всех обратимо адсорбирующих ацетилен активных центрах, является необходимость определенного ослабления двойной связи, которое не имеет места на менее активных центрах.

б) **Механизм образования метана.** Образование метана на исследовавшемся катализаторе происходит только при температуре выше 150°. Образование метана происходит как в присутствии водорода в газовой фазе, так и в отсутствие его за счет перераспределения водорода ацетилена. Применяя меченый ацетилен, удалось показать, что метан образуется на определенной группе активных адсорбционных центров, характеризующейся промежуточными значениями энергий активации. Образование метана происходит на активных центрах с более низкими $E_{адс}$, чем у обратимо адсорбирующегося ацетилена (см. фиг. 6, заштрихованная область *а б*).



Фиг. 6. Примерный вид зависимости энергии активации десорбции E от энергии активации адсорбции: область *а б* — метанообразующие центры; *б в* — гидрирующие центры.

Первой стадией в этой реакции является адсорбция ацетилена. Адсорбируясь на активных центрах, отличающихся теплотой адсорбции, молекулы ацетилена претерпевают различную степень нарушения внутренних молекулярных связей. На активных центрах с малыми теплотами адсорбции и высокими энергиями активации связь между углеродными атомами молекулы ацетилена остается прочнее связи углеродного атома с атомами металлического никеля; на этих активных центрах имеет место обратимая адсорбция ацетилена. На активных центрах с наиболее высокими теплотами адсорбции имеет место более прочная связь между углеродными атомами и никелем, которая сравнима со связью между углеродными атомами в молекуле ацетилена. С повышением температуры на этих активных центрах происходит дальнейшее упрочнение связи между атомами никеля и углерода, которая окончательно переходит в связь типа карбидной, при этом водород либо адсорбируется на соседних активных центрах, либо выделяется в газовую фазу.

Взаимодействие образовавшегося поверхностного карбида никеля с водородом при температуре выше 300° приводит к образованию метана. Образование метана (также из адсорбированного ацетилена) при температуре 150—200° происходит по другому механизму на менее активных центрах, чем предыдущие. Ниже представлена схема процессов на этой группе активных центров металличестого никеля, приводящих к образованию метана:

$$CH\equiv CH \rightarrow \begin{array}{c} | \\ CH \\ | \\ Ni \end{array} - \begin{array}{c} | \\ CH \\ | \\ Ni \end{array} \qquad (1)$$

$$\begin{array}{c} | \\ CH \\ | \\ Ni \end{array} - \begin{array}{c} | \\ CH \\ | \\ Ni \end{array} + H_2 \rightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ Ni \end{array} - \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ Ni \end{array} \qquad (2)$$

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ Ni \end{array} - \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ Ni \end{array} + H_2 \rightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Ni \end{array} \quad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Ni \end{array} \qquad (3)$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Ni \end{array} \quad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Ni \end{array} + H_2 \rightarrow 2CH_4 \qquad (4)$$

Первой стадией является адсорбция ацетилена за счет нарушения одной из π-связей. При этом вторая связь делается неустойчивой и состояние адсорбированной молекулы приближается к состоянию радикала, вследствие чего водород легко присоединяется к этой молекуле, о чем свидетельствует повышенная адсорбция водорода в присутствии адсорбированного на поверхности ацетилена. Таким образом, вторая стадия осуществляется с большой скоростью в присутствии свободного или адсорбированного водорода при комнатной температуре. Следует отметить, что прочность связи между углеродными атомами и атомами металлического никеля на этой группе активных центров исключает возможность десорбции с них молекул этилена. Третья и четвертая стадии имеют место только при повышенной температуре, так как при воздействии водорода на адсорбированный ацетилен при комнатной температуре образования метана не наблюдалось. В отсутствие притока водорода извне эти реакции протекают за счет водорода, выделяющегося при температуре выше 150° по реакции:

$$3\,(C_2H_2)_{\text{адс.}} \rightarrow 6Ni_3C + 3H_2. \qquad (5)$$

Характерно, что метан и водород в этих опытах всегда появляются одновременно. Повидимому, перераспределение водорода происходит на поверхности, а не через газовый объем, так как в наших опытах десорбировавшийся газ удалялся из объема реактора в другой объем при помощи циркуляционного насоса, так что над катализатором во время десорбции давление газа не превышало 10^{-4} мм рт. ст. Отравление процесса адсорбции, которое наблюдалось после первого адсорбционного опыта, вероятно, связано с реакцией (5). Активная поверхность не восстанавливается тренировкой при 500°. Этот углерод лишь частично снимается в присутствии H_2 при температуре выше 300° в виде метана. Метанообразование наблюдается и в повторных опытах, но в уменьшенном масштабе, свидетельствуя о том, что в результате реакции метанообразующие центры освобождаются. Это согласуется с предложенным механизмом.

ВЫВОДЫ

1. Адсорбционные центры, отличающиеся теплотой адсорбции и энергией активации, отличаются по своим каталитическим свойствам. Реакции гидрирования и образования метана из ацетилена протекают на различных группах активных центров, отличающихся теплотами адсорбции и энергиями активации.

2. Предложен механизм гидрирования, первой стадией которого является обратимая, химическая адсорбция ацетилена.

3. Образование метана происходит посредством двух процессов,— один из которых происходит при более высокой температуре и протекает через восстановление карбида никеля, другой — через расщепление

частично прогидрированной, адсорбированной молекулы ацетилена по месту межуглеродной связи, при присоединении молекулы водорода. Первый процесс осуществляется на активных центрах с максимальными теплотами адсорбции, второй — на активных центрах с более низкими теплотами адсорбции.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
23.VI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Кейер, Изв. АН СССР ОХН, № 4, 616 (1952).
2. I. Schmidt, Allg. Chem. **216**, 85—90 (1934).
3. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, М., 1948.
4. Н. П. Кейер, ДАН **72**, 1071 (1950).
5. Г. М. Жаброва и С. Ю. Елович, ЖФХ **15**, 1775 (1939).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

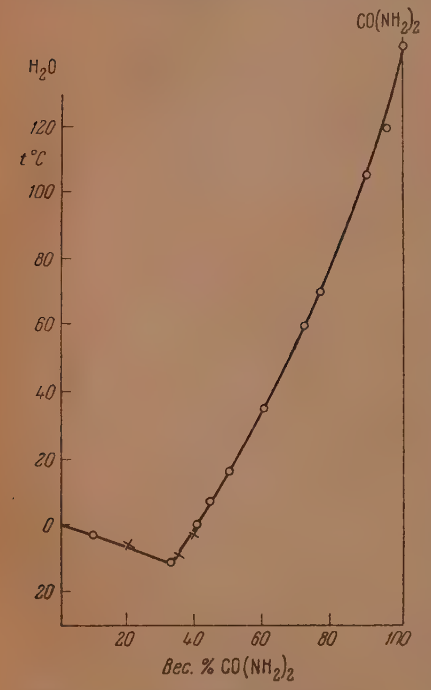
1953, № 1

С. З. МАКАРОВ и Б. А. ЛЕБЕДЕВ

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

СООБЩЕНИЕ 3. ИЗОТЕРМЫ РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ: $CO(NH_2)_2-H_2O_2-H_2O$

В 1875 г. профессором Московской сельскохозяйственной академии Шенэ [1] было найдено, что перекись водорода способна соединяться с рядом двуокисей металлов, образуя сложные соединения, например $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$; $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ и т. п., так называемые пергидраты. В последующих работах многочисленных исследователей было установлено, что соединения такого типа образуются не только перекисями металлов, но также многими солями, слабыми основаниями, некоторыми органическими соединениями, обладающими свойствами слабых оснований. Однако изучение подобного класса соединений шло исключительно препаративными методами. В настоящей работе, в отличие от прежних работ (если не считать работу Енеке [2]), определяются условия синтеза $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ в тройной системе: $CO(NH_2)_2-H_2O_2-H_2O$.



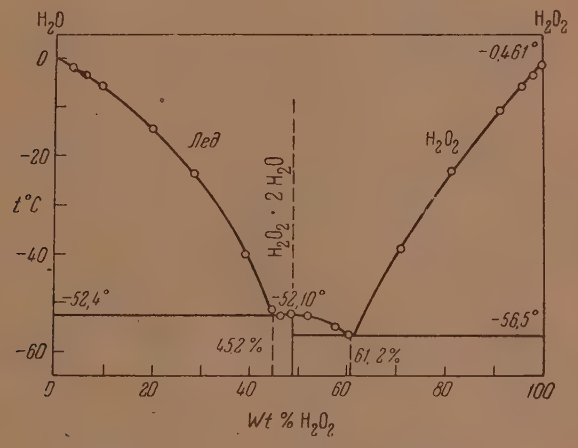
Фиг. 1. Система $CO(NH_2)_2-H_2O$. ○ — данные Енеке; × — данные Блидина

Бинарная система $CO(NH_2)_2-H_2O$ изучалась несколькими авторами [3, 4, 5, 6, 7], начиная с 1902 г. Наибольший интерес имеют работы Енеке [6] и Блидина [7]. Енеке изучил ход кривой растворимости мочевины, начиная от эвтектической точки и кончая раствором, содержащим 95% мочевины. Эвтектике системы соответствует температура — 11,5° и концентрация 32,5% $CO(NH_2)_2$. Кривая растворимости $CO(NH_2)_2$ монотонна, что указывает на отсутствие каких-либо гидратов или полиморфных превращений мочевины. Блидин [7] нашел одну точку на ветви льда и две точки на ветви мочевины, что дало возможность определить положение и эвтектической точки, хорошо согласующейся с данными Енеке. Таким образом, данные растворимости практически определяют всю бинарную систему $CO(NH_2)_2-H_2O$ на всем интервале концентраций обоих компонентов до температуры плавления мочевины 132,5° (фиг. 1).

Сведения по второй бинарной системе: H_2O_2— H_2O начали появляться в литературе с 1900 г. [8, 9, 10, 11, 12, 13]. В 1920 г. Маас и Герцберг [10] изучили линию ликвидуса системы H_2O_2 — H_2O визуальным методом, показав, что в системе образуется химическое соединение $H_2O_2 \cdot 2H_2O$. В 1940 г. Жигер и Маас [12] подтвердили эти данные и дополнили их изучением линии солидуса, причем авторами было показано наличие в системе твердых растворов для всех твердых фаз системы.

Факт образования твердых растворов льда и перекиси водорода с существующим представлением о возможности образования твердых растворов льда находится в противоречии. В 1950 г. Кубашевский и Вебер [13] при уточнении положения узловых точек этой системы, пользуясь методом кривых охлаждения и нагревания, определили положения кривой ликвидуса и солидуса, подтвердив данные Жигер и Маас о наличии в системе двусторонних твердых растворов.

Однако в феврале 1951 г. появилась работа Фолей и Жигер [14], по которой существование твердых растворов воды в перекиси водорода и



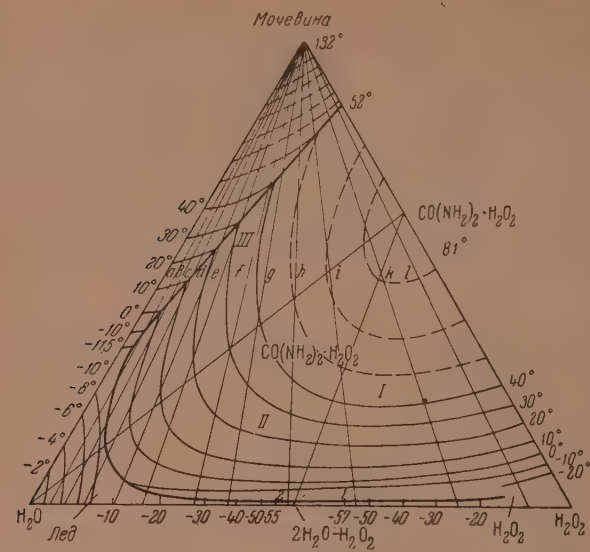
Фиг. 2. Двойная система H_2O_2 — H_2O

перекиси водорода в воде полностью отрицается. При этом состав твердых фаз определялся по методу третьего индиферентного компонента — хлорида калия. Для того чтобы полностью устранить возможное смещение равновесия между водой и перекисью водорода в результате присутствия значительного количества хлорида калия, авторы повторили свои опыты, пользуясь методом меченых атомов. В качестве третьего компонента они применили радиоактивный фосфор P^{32} (в форме однозамещенного фосфата калия KH_2PO_4), который во многих отношениях вполне подходил для этой цели. Результаты этих опытов совпали с предыдущими и еще раз подтвердили отсутствие в системе H_2O — H_2O_2 твердых растворов. Независимо от этой работы Миронов и Бергман [15], снимая с большой точностью кривые охлаждения и нагревания по визуальному методу, также установили отсутствие твердых растворов в этой системе (фиг. 2).

Данные по системе $CO(NH_2)_2$ — H_2O_2 отсутствуют. Впервые получил соединение мочевины с перекисью водорода $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ в России Танатар [16] в 1908 г. По пергидрату мочевины имеется обширная патентная литература по способам ее получения в лабораторных условиях и в промышленности.

Тройную систему $CO(NH_2)_2$ — H_2O_2 — H_2O исследовал Енеке [2] в 1932 г. визуальным методом по выделению первых кристаллов из водных растворов мочевины и перекиси водорода в заданных соотношениях по

разрезам тройной системы. В работе Енеке приведено 11 разрезов с растворами от 3 до 92% H_2O_2 и от 5 до 60% мочевины. По данным разрезов Енеке построена диаграмма тройной системы, преимущественно в области льда, пергидрата мочевины и частично для мочевины (фиг. 3). Полученные



Фиг. 3. Тройная система $CO(NH_2)_2$—H_2O_2—H_2O по Енеке

таким методом данные позволяют иметь диаграмму, достаточно точную в первом приближении. Избранный метод работы не давал возможности непосредственно установить состав жидкой фазы, соответствующий узловым точкам системы, вследствие чего эти точки могут считаться определенными лишь приблизительно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование тройной системы $CO(NH_2)_2$— H_2O_2 — H_2O нами произведено изотермическим методом для трех температур: 0,5 и 10°. Метод работы заключался в получении насыщенного раствора, находящегося при данной температуре в равновесии с соответствующей ему твердой фазой в условиях термостатирования в пределах ±0,1°. Равновесие устанавливалось при хорошем размешивании от 1 часа до 3—4 час., в зависимости от содержания H_2O_2 в жидкой фазе. Критерием достижения равновесия было постоянство концентраций перекиси водорода двух последовательно взятых проб жидкой фазы.

Анализ жидкой фазы и остатка на перекись водорода производился иодометрически и на мочевину — разложением ее до аммиака с отгонкой по Кьельдалю. Соответственно состав твердых фаз определялся графически по методу остатков. Исходными веществами нам служили: мочевина фирмы Шеринг, тщательно очищенная перекристаллизацией, и перекись водорода, полностью освобожденная от стабилизаторов, концентрированная в вакууме до содержания H_2O_2 70—80%.

В опытах, где содержание перекиси водорода в жидкой фазе должно быть более высоким, мы пользовались вместо мочевины ее пергидратом, получаемым действием пергидроля на кристаллическую мочевину при температуре 0°. Такой продукт после сушки на воздухе, отжатый между листами фильтровальной бумаги, имел почти теоретическое содержание

Таблица

Результаты исследования системы $CO(NH_2)_2 — H_2O_2 — H_2O$ при 0, 5 и 10°

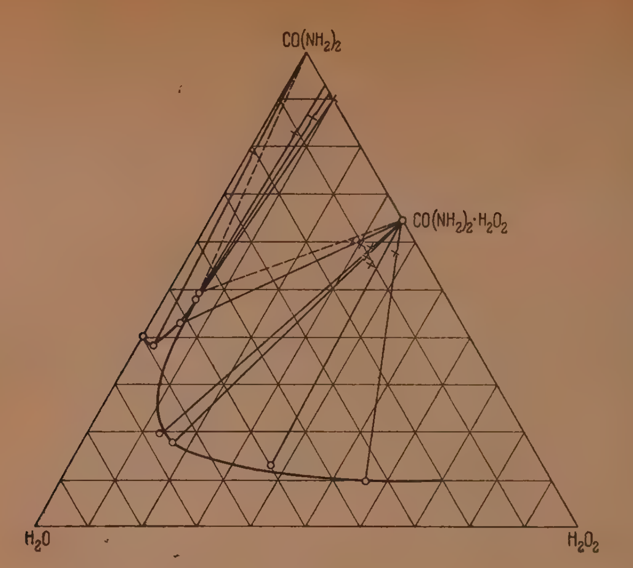
№ точек	Состав жидкой фазы в вес. %			Состав остатка в вес. %			Твердая фаза
	$CO(NH_2)_2$	H_2O_2	H_2O	$CO(NH_2)_2$	H_2O_2	H_2O	
				$t = 0°$			
1	39,98	—	60,02	—	—	—	$CO(NH_2)_2$
2	38,07	3,00	58,93	79,33	0,76	19,91	$CO(NH_2)_2$
3	47,81	5,92	46,27	90,39	10,17	—	$CO(NH_2)_2 + CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$
4	47,80	6,02	46,18	83,08	6,33	10,59	$CO(NH_2)_2 + CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$
5	48,22	5,98	45,80	86,19	8,00	5,81	$CO(NH_2)_2 + CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$
6	42,38	5,30	52,32	59,10	30,28	10,62	$CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$
7	19,33	13,78	65,89	59,92	28,60	11,48	$CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$
8	20,52	15,29	64,19	58,51	32,27	9,21	$CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$
9	17,24	16,31	66,45	57,07	32,40	10,53	$CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$
10	12,71	37,20	50,09	54,93	34,47	10,60	$CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$
11	9,71	56,19	34,10	57,25	37,84	4,91	$CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$
				$t = 5°$			
	44,0	0,0	56,00	(по диагр. раств.)			$CO(NH_2)_2$
1	50,86	2,02	47,12	93,62	0,34	6,04	$CO(NH_2)_2$
2	51,96	6,27	41,77	—	3,67	—	$CO(NH_2)_2 + CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$
3	51,22	6,28	42,50	90,1	4,98	4,92	$CO(NH_2)_2 + CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$
4	28,04	12,61	59,35	58,02	29,56	12,42	$CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$
5	15,94	18,98	65,08	53,00	32,23	14,73	$CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$
6	14,36	27,27	58,37	60,22	34,16	5,62	$CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$
7	9,22	62,73	28,05	40,40	37,63	11,07	$CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$
				$t = 10°$			
1	47,88	—	52,12	—	—	—	$CO(NH_2)_2$
2	47,87	—	52,13	—	—	—	$CO(NH_2)_2$
3	51,84	5,79	42,37	77,18	2,94	19,88	$CO(NH_2)_2$
4	53,26	6,98	39,76	68,08	18,37	13,35	$CO(NH_2)_2 + CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$
5	40,21	9,03	50,76	63,76	34,83	1,41	$CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$
6	34,25	11,44	54,31	56,73	30,34	12,93	$CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$
7	15,33	25,11	59,56	60,02	35,19	4,79	$CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$
8	17,81	28,34	53,85	56,52	34,92	8,93	$CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$
9	9,48	57,74	32,78	56,84	39,12	4,04	$CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$
10	11,56	70,51	17,93	57,50	40,03	2,47	$CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$

перекиси водорода, соответствующее формуле $CO(NH_2)_2 . H_2O_2$. При длительном хранении без стабилизаторов он медленно разлагался, отщепляя перекись водорода, и увлажнялся.

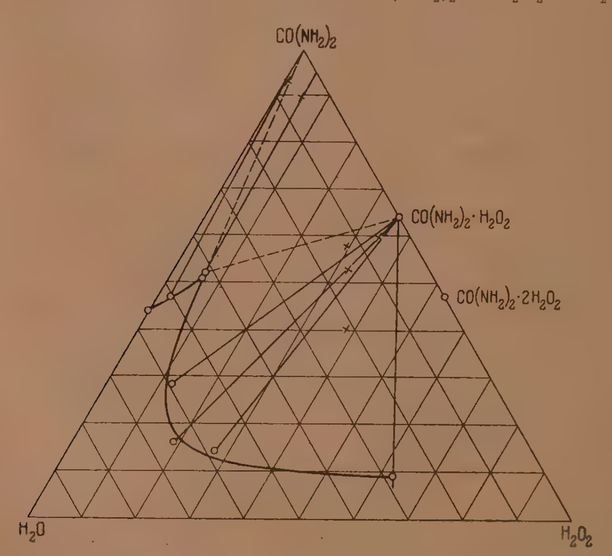
Результаты исследований тройной системы для трех указанных температур 0, 5 и 10° сведены в таблицу и графически на фиг. 4, 5 и 6.

Изотермы растворимости для системы $CO(NH_2)_2 — H_2O_2 — H_2O$ характеризуются наличием двух ветвей, соответствующих условиям равновесия твердых фаз $CO(NH_2)_2$ и $CO(NH_2)_2 . H_2O_2$. В пределах изученных концентраций, 60—70% H_2O_2 в жидкой фазе, никаких других соединений мочевины, содержащих большее количество химически связанной перекиси водорода, не обнаружено.

Примерно до содержания 5—7% H_2O_2 растворимость мочевины увеличивается до 48—54% по ветви, соответствующей условиям выделения $CO(NH_2)_2$. При более высоких концентрациях H_2O_2 растворимость мочевины резко падает, примерно до 10%, и равновесной твердой фазой является пергидрат мочевины $CO(NH_2)_2 . H_2O_2$. Переходные точки на изотермах,



Фиг. 4. Изотерма при 0° системы $CO(NH_2)_2 - H_2O_2 - H_2O$



Фиг. 5. Изотерма при 5° системы $CO(NH_2)_2 - H_2O_2 - H_2O$

соответствующие состоянию двух твердых фаз:

$$CO(NH_2)_2 + CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2,$$

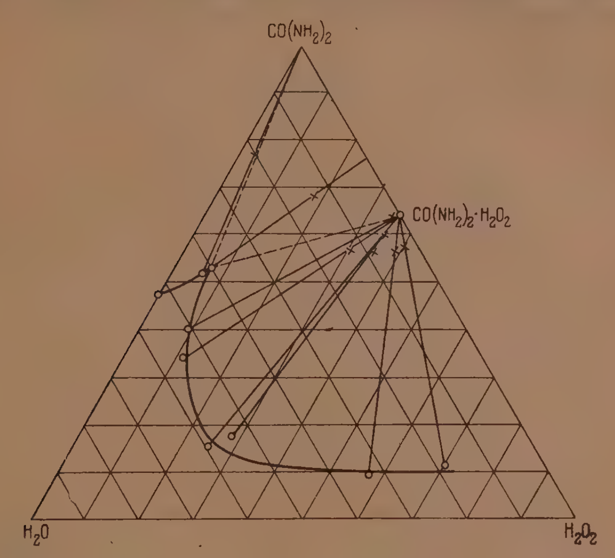
для изученных температур по составу отличаются сравнительно незначительно:

	0°	5°	10°
$CO(NH_2)_2$	47,8	51,6	53,3
H_2O_2	6,0	6,3	7,0

Получение данных растворимости при более высоких концентрациях H_2O_2 в жидкой фазе, более чем 70%, представляет некоторые затруднения,

растворы становятся нестабильными, заметны процессы разложения перекиси водорода и взаимодействие его с мочевиной.

При сопоставлении полученных изотерм 0, 5 и 10° с данными изотерм Енеке, графически выведенными из политермических разрезов, отчетливо видны отклонения. Изотермы Енеке по концентрациям $CO(NH_2)_2$ и H_2O_2 значительно отстают от изотерм, полученных изотермическим методом.



Фиг. 6. Изотерма при 10° системы $CO(NH_2)_2 — H_2O_2 — H_2O$

Повидимому, это явление обусловлено исключительно отсутствием должного равновесия, вследствие быстрой кристаллизации твердых фаз при охлаждении растворов мочевины и перекиси водорода при изучении политермическим методом.

ВЫВОДЫ

1. Методом растворимости при температурах 0, 5 и 10° изучена система $CO(NH_2)_2—H_2O_2 — H_2O$.

2. В пределах концентрации H_2O_2 до 70% в жидкой фазе изотермы характеризуются наличием двух ветвей, соответствующих двум твердым фазам: $CO(NH_2)_2$ и $CO(NH_2)_2 . H_2O_2$.

3. Пергидрат мочевины $CO(NH_2)_2 . H_2O_2$, так называемый «твердый пергидроль», содержит до 17,0% активного кислорода и конгруэнтно растворим в воде. В ряде случаев водные растворы его могут быть использованы как растворы перекиси водорода.

4. Для ветви насыщения $CO(NH_2)_2 . H_2O_2$ характерно резкое понижение растворимости мочевины, примерно с 50 до 10%. Перекись водорода при концентрации свыше 5—7% действует на мочевину высаливающим образом.

Лаборатория перекисных соединений
Академии наук СССР

Поступило
4.I.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Б. Шене, Опытные исследования над перекисью водорода, М., 1875.
2. E. Jänecke, Rec. trav. chim. 51, 579 (1932).
3. Campetti, Rend. Accad. Lincei, II, 99—102 (1901); Z. phys. Chem. 41, 109 (1902).

4. C. L. Speyers, Am. J. Sci. (4) **14**, 294 (1902).
5. L. A. Pinck, M. A. Kelly, J. Am. Chem. Soc. **47**, 2170 (1925).
6. E. Jänecke, Z. Elektrochem. **36**, 647 (1930).
7. В. П. Блидин, ЖОХ **17**, 1381 (1947).
8. R. H. de Forcrand, C. r. **130**, 1620 (1900).
9. R. Wolfenstein, Ber. **27**, 3311 (1911).
10. O. Maass, O. Herzberg, J. Am. Chem. Soc. **42**, 2569 (1920).
11. O. Maass, W. Hatcher, J. Am. Chem. Soc. **42**, 2548 (1920).
12. P. Giguère, O. Maass, Canad. J. Res. **18**, 66 (1940).
13. O. Kubaschewski, W. Weber, Z. Elektrochem. **54**, 200 (1950).
14. W. Foley, P. Giguère, Canad. J. Chem. **29**, 123 (1951).
15. К. Е. Миронов, и А. Г. Бергман, ДАН **81**, № 6 (1951).
16. С. Танатар, ЖРФХО **40**, 376 (1908).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 1

Н. А. ТОРОПОВ, А. И. БОРИСЕНКО и П. В. ШИРОКОВА

ГИДРОСИЛИКАТЫ КАЛЬЦИЯ

Гидросиликаты кальция издавна привлекают внимание исследователей, вследствие чего изысканию рациональных способов получения этих соединений посвящено большое количество работ. Интерес к этим соединениям обусловлен рядом причин. Прежде всего изучение условий образования гидросиликатов кальция позволяет понять весьма сложный механизм процесса гидратации портландцемента, основными составляющими которого являются силикаты кальция. В знании химизма гидратации, обуславливающей схватывание и твердение цементов, заинтересованы технологи цементной промышленности и строители. Не менее важно знание процессов образования гидросиликатов кальция для решения вопроса о целесообразности микронизации цементов, которая, как теперь принято считать, определяет собой не только сроки схватывания и твердения цементов, но и конечную прочность цементного камня. Наконец, разработка способов получения гидросиликатов кальция была направлена на изыскание путей изготовления безобжигового цемента. Такие поиски основывались на предположении, что синтезированные гидросиликаты после обезвоживания, проводимого при сравнительно низких температурах, не потеряют способности к повторной гидратации.

Литературные источники указывают, что для получения гидросиликатов кальция использовались два приема: гидротермальный синтез и синтез без применения повышенных давления и температуры.

К числу наиболее ранних исследований, посвященных гидротермальному синтезу гидросиликатов кальция, относится работа Добре [1], в которой сообщается об образовании волластонита при нагревании известково-силикатного стекла с небольшим количеством воды до 400° в стеклянной трубке. Дельтер [2] наблюдал образование волластонита из двууглекислого кальция и силикагеля при 400—425°.

Нагревая водную смесь извести с аморфным кремнеземом и небольшим количеством хлористого кальция при 470° в течение 48 час., Шлапфер и Ниггли [3] получали гиллебрандит $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$. Нагревание производилось в серебряном тигле, заключенном в стальной сосуд. Авторы наблюдали образование гиллебрандита при различных соотношениях окиси кальция к кремнезему. В работе, однако, нет указаний о выходе готового продукта.

Исследуя реакцию образования гидросиликатов кальция из окиси кальция и тонко молотого кварца, Нагаи [4] подвергал нагреванию в никелевых тиглях, помещаемых в автоклав, водные смеси, содержащие CaO и SiO_2 в соотношении 5 : 1, 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 и 1 : 5. Нагревание производилось до температур, лежащих в интервале 133—212°, в течение от одного до десяти дней. Применяя методы химического, микроскопического, а для некоторых составов и рентгеновского анализа, автор установил, что шестидневная выдержка в автоклаве наиболее основных смесей ($CaO : SiO_2 = 5 : 1$ и $3 : 1$) при температуре 212° приводит к образованию продукта состава $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, аналогичного по своим свойствам естественному минералу гиллебрандиту. Менее основные смеси

дают при низких температурах вещество состава $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$ (афвиллит), а при более высоких — $CaO \cdot SiO_2 \cdot 0{,}25H_2O$ (ксонотлит). Автор также приводит результаты изучения реакции взаимодействия окиси кальция с кремнеземом в струе перегретого водяного пара, смешанного с воздухом.

Вигфусон и сотрудники [5] синтезировали гидросиликаты кальция, нагревая смесь гидроокиси кальция с тонкомолотым кварцевым песком в платиновом тигле в автоклаве при 170° в присутствии большого избытка $Ca(OH)_2$. Полученный гидросиликат состава $2{,}07\ CaO \cdot SiO_2 \cdot 1{,}24\ H_2O$ они сравнивали с продуктами гидратации, образующимися в результате обработки паром в одном случае цементного раствора, а в другом — чистого двухкальциевого силиката. После удаления песка и извести из обработанного таким образом цементного раствора образец имел состав $1{,}94\ CaO \cdot SiO_2 \cdot 1{,}14\ H_2O$. Рентгенограммы этих образцов, равно как и оптические их свойства, обнаруживали сходство между собой, но отличались от рентгенограммы и оптических свойств естественного гиллебрандита. Повторные синтезы гидросиликатов кальция в смесях, более богатых известью ($CaO : SiO_2 = 4 : 1$), дали продукт, который после удаления не вступивших в реакцию извести и кремнезема имел состав $2{,}14\ CaO \cdot SiO_2 \cdot 1{,}42\ H_2O$ и давал рентгенограмму, отличную от рентгенограмм предыдущих образцов. Авторы установили, что состав получаемых гидросиликатов кальция зависит не только от условий синтеза, но и от соотношения $CaO : SiO_2$ в исходной смеси, подвергающейся гидротермальной обработке.

Кивил и Торвальдсон [6] изучали действие насыщенного пара на трехкальциевый, β- и γ-двухкальциевые силикаты, выдерживая их в платиновых тиглях при температуре от 50 до 374°. Применение методов химического, микроскопического и рентгенографического анализов показало, что после двухнедельной обработки паром при 170° обе формы двухкальциевого силиката дают одинаковые кристаллические продукты. При прокаливании гидродвухкальциевого силиката получался β-$2CaO \cdot SiO_2$, не содержащий свободной извести. В результате обработки трехкальциевого силиката водяным паром при 110° образуется гидросиликат кальция $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ и гидроокись кальция. При более высоких температурах авторы наблюдали образование мелкозернистого кристаллического материала, обладающего светопреломлением $Ng = 1{,}597$ и $Np = 1{,}589$ без выделения гидроокиси кальция. Характерно, что при дегидратации этого мелкозернистого материала, проводимой при 900°, всегда выделялась свободная известь и β-двухкальциевый силикат.

Исследуя гидравлические свойства глиноизвесткового материала гидротермальной обработки, Будников [7] установил образование гидросиликата состава $2CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ из обожженного на 800—900° каолинита и гидроокиси кальция. По данным автора, гидротермальная обработка, особенно под давлением, значительно ускоряет процесс образования $2CaO \cdot SiO_2 \cdot n\,H_2O$ и повышает прочность изделий.

Приводимый Стейнором [8] обзор литературы, относящийся к изучению системы $CaO — SiO_2 — H_2O$, показывает, что синтез гидросиликатов кальция при обыкновенных температуре и давлении представляется весьма затруднительным. Из этого обзора видно, что даже в последних работах приводятся весьма противоречивые данные. Так, одни авторы считают, что при взаимодействии силикагеля с гидроокисью кальция в обычных условиях образуются гидросиликаты состава $CaO \cdot SiO_2 \cdot aq$, $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot aq$ и $2CaO \cdot SiO_2 \cdot aq$, причем последнее соединение находится в равновесии с насыщенным раствором $Ca(OH)_2$. Другие авторы считают, что в равновесии с насыщенным раствором гидроокиси кальция существует лишь одно вещество, состав которого колеблется между $4CaO \cdot 5SiO_2 \cdot aq$ и $2CaO \cdot SiO_2 \cdot aq$.

Как показал Михальченко [9], скорость поглощения извести кремнеземом при обычных температуре и давлении в значительной мере зависит

от степени гидратации кремнезема. По данным автора, более оводненный кремнезем интенсивнее поглощает известь, чем менее оводненный. Поглощение извести кремнеземом в основном носит характер химического процесса.

Исследование системы $CaO - SiO_2 - H_2O$, выполненное Тейлором [10], показало, что реализующиеся в системе гидросиликаты кальция представляют собой кристаллические вещества и подтвердило результаты электронно-микроскопических наблюдений, обнаруживавших кристаллический характер гидросиликатов. Подвергая рентгеновскому анализу гидросиликаты кальция, полученные тремя различными способами, Тейлор идентифицировал их между собой. Несмотря на тщательность выполнения эксперимента, автор с большим трудом достигал воспроизводимости результатов. Самые последние исследования [11] позволяют считать, что наиболее вероятной причиной трудной воспроизводимости результатов является различие в дисперсности частиц кремнезема.

Приведенный, далеко неполный обзор исследований показывает, что все применявшиеся способы синтеза гидросиликатов кальция давали незначительный выход готовых продуктов, требовали длительной затраты времени для проведения реакции образования гидросиликатов и, что является наиболее существенным недостатком, требовали введения большого избытка гидроокиси кальция для получения гидросиликатов с отношением $CaO : SiO_2 > 1$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез гидросиликатов кальция

Для синтеза гидросиликатов кальция мы применили метод действия раствора окиси кальция на аморфный кремнезем. Как указывает Браунс [12], способ получения некоторых минералов действием растворов на твердые тела успешно применялся еще в прошлом столетии. В качестве исходных веществ были взяты окись кальция, полученная прокаливанием химически чистого углекислого кальция, и обезвоженный аморфный кремнезем. Прокаливание углекислого кальция производилось в течение 1 часа при 1000°, а обезвоживание аморфного кремнезема в течение 6 час. при 500°. Химический анализ показал, что содержание CaO в продукте прокаливания составляло 99,71%, а содержание SiO_2 в обезвоженном аморфном кремнеземе — 99,86%.

Взятые в необходимых соотношениях окись кальция и аморфный кремнезем помещались в фарфоровую ступку и тотчас заливались небольшим количеством высушенного при 160° глицерина. Содержимое ступки подвергалось гомогенизации продолжительным растиранием. Добавка глицерина при растирании преследовала цель предотвратить возможность соприкосновения окиси кальция и аморфного кремнезема с атмосферными углекислым газом и влагой. По окончании растирания смесь переносилась в коническую колбу емкостью 250 мл, куда доливалось столько глицерина, чтобы общее его количество было в 8—9 раз больше веса сухой шихты. Затем коническая колба устанавливалась над покрытой тонким листом асбеста электрической плиткой и нагревалась при непрерывном помешивании до 180—185°. При достижении указанной температуры смесь начинала пениться. Уменьшение пенообразования достигалось ослаблением нагревания и встряхиванием колбы. Через 3—3,5 часа после достижения температуры 180° пенообразование прекращалось и жидкость в колбе становилась прозрачной. Полнота растворения указывала на окончание реакции образования силиката кальция. Нагревание прекращалось, содержимое колбы остывало до обычной температуры и разбавлялось дистиллированной водой. После разбавления выпадал белый осадок, представлявший собой гидросиликат кальция. После двенадцатикратной декантации

осадок отжимался на вакуумной воронке, промывался вначале дистиллированной водой, затем спиртом и высушивался при 100° в течение 4 час. Осаждение гидросиликата кальция необходимо производить только из холодного раствора, так как при разбавлении горячего раствора осадок медленно отстаивается и декантация резко удлиняется.

При нагревании смеси сначала растворяется окись кальция с образованием глицерата кальция:

$$\begin{array}{l}CH_2OH\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH_2OH\end{array} + CaO \rightarrow \begin{array}{l}CH_2O\\ |\quad\diagdown\\ CHOH\quad Ca\\ |\quad\diagup\\ CH_2O\end{array} + H_2O,$$

затем образовавшийся глицерат действует на кремнезем с образованием силиката кальция:

$$2\begin{array}{l}CH_2O\\ |\quad\diagdown\\ CHOH\quad Ca\\ |\quad\diagup\\ CH_2O\end{array} + SiO_2 + 2H_2O \rightarrow 2\begin{array}{l}CH_2OH\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH_2OH\end{array} + 2CaO\cdot SiO_2$$

При разбавлении холодного раствора и последующей промывке образуется гидросиликат:

$$2CaO\cdot SiO_2 + H_2O \rightarrow 2CaO\cdot SiO_2\cdot H_2O.$$

Нагревание смеси глицерина и обезвоженного аморфного кремнезема в тех же условиях показало, что в чистом глицерине двуокись кремния не растворяется. Это обстоятельство позволяет считать, что растворение аморфного кремнезема обусловлено взаимодействием его с глицератом кальция.

Следует отметить, что в процессе гидратации на моль двухкальциевого силиката присоединяется больше одного моля воды. Однако высушивание гидратированного продукта при 100° до постоянного веса и химический анализ сухого гидросиликата показывают, что одна молекула воды удерживается в нем довольно прочно.

Для синтеза гидродвухкальциевого силиката $2CaO\cdot SiO_2\cdot H_2O$, представляющего наибольший практический интерес и получающегося в гидротермальных условиях с наибольшими экспериментальными трудностями, нами составлялась шихта:

Окись кальция	4,21 г
Аморфный кремнезем	2,25 г
Глицерин	60,00 г

Во всей серии опытов после высушивания отжатого и промытого осадка получался белый каменистый, легко растираемый в ступке материал. Попытки использовать фракцию тонкомолотого горного хрусталя, прошедшую через сито с 10 000 отверстий на 1 см², не дали положительных результатов. В этом случае реакция силикатообразования протекала с весьма малой скоростью и применение горного хрусталя вместо аморфного кремнезема оказалось нецелесообразным.

Исследование продуктов синтеза

Химический анализ высушенного при 100° гидросиликата показал, что синтезированный продукт по своему составу идентичен гидродвухкальциевому силикату (табл. 1).

Синтезированный гидросиликат не поддается микроскопическому изучению даже при самом большом увеличении. Повидимому, частицы столь малы, что кажутся аморфными. Однако рентгеновское исследование *,

* Рентгенограмма снята Ю. Г. Соколовым.

Таблица 1

Найдено в синтезированном образце в %				Вычислено для $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ в %			
CaO	SiO_2	H_2O	Сумма	CaO	SiO_2	H_2O	Сумма
58,56	31,44	9,83	99,83	58,97	31,57	9,46	100,0

выполненное в цилиндрических камерах при помощи лучей K_αCo, показало, что полученный гидросиликат имеет кристаллический характер. Более того, расчет рентгенограммы и сопоставление данных расчета с данными, полученными Тейлором [10] для образцов гидросиликата кальция, синтезированного из трехкальциевого силиката и содержащего CaO : SiO_2 в соотношении 1,94 : 1, обнаружили однотипность структуры обоих образцов (табл. 2).

Таблица 2

Данные Тейлора		Найдено для $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	
d/n	I/I_0	d/n	I/I_0
10,00	сл.		
3,05	с	3,053	10
2,80	с	2,809	6
2,40	сл.	2,412	2
2,20	о. сл.	2,211	1
2,10	о. сл.	2,109	1
2,00	ср.	2,014	6
1,80	с	1,810	9
1,55	сл.	1,561	3
1,39	о. сл.	1,401	1
1,225	о. сл.	1,232	1
1,165	о. сл.	1,170	1
1,100	о. о. сл.		
1,045	о. о. сл.		

Микроскопическим исследованием дегидратированного 2-часовым прокаливанием при 900° гидросиликата установлено, что он представлен мелкими зернами-агрегатами, обладающими светопреломлением $Ng = 1{,}734$ и $Np = 1{,}718$. Прокаливание при той же температуре в течение 4 час. способствует росту зерен двухкальциевого силиката, не вызывая изменений в величине показателей светопреломления. Свободная известь в обезвоженном препарате отсутствует.

ВЫВОДЫ

1. В результате действия глицерата кальция на аморфный кремнезем образуется двухкальциевый силикат, легко выделяемый из глицеринового раствора в виде гидросиликата состава $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ разбавлением.

2. Предложенный способ позволяет получать двухкальциевый силикат без введения в реакционную смесь избытка окиси кальция. Реакция взаимодействия глицерата кальция с кремнеземом дает выход двухкальциевого силиката 100%. Полученный гидросиликат кальция представляет собой кристаллическое вещество.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
19.V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Daubrée, Ann. Mines 5, 12, 289 (1857).
2. C. Doelter, Min. petr. Mitt. 25, 79 (1906).
3. M. Schlapfer, P. Niggli, Z. anorg. Chem. 87, 52 (1914).
4. S. Nagai, Z. anorg. Chem. 206, 177 (1932); 207, 321 (1932).
5. V. A. Vigfusson, G. M. Bates, T. Thorwaldson, Can. J. of Research 11, 520 (1934).
6. N. B. Keevil, T. Thorwaldson, Can. J. of Research 14, 20 (1936).
7. П. П. Будников, ДАН 79, № 1, 109 (1951).
8. S. Steinour, Chem. Rev. 40, 391 (1947).
9. В. А. Михальченко, ЖПХ 21, № 10, 1025 (1948).
10. H. F. W. Taylor, J. Chem. Soc., 3682 (1950).
11. К. Г. Красильников, Кандидатская диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева (1952).
12. Р. Браунс, Химическая минералогия, С.-Петербург, 1904, стр. 261.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 1

В. М. РОДИОНОВ и В. К. ЗВОРЫКИНА

СИНТЕЗ 5-АЛКИЛИРОВАННЫХ 1, 3, 4-ОКСАДИАЗОЛОНОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С АММИАКОМ

В одном из наших прежних сообщений [1] было показано, что при реакции Гофмана с амидами некоторых N-ацилированных β-аминокислот с ароматическим радикалом в числе конечных продуктов возникают 5-замещенные производные 1, 3, 4-оксадиазолона-(2) (I):

$$\begin{array}{l} Ar - C = N \\ \quad\ | \qquad\quad \diagdown HN. \\ \quad\ O - CO \diagup \end{array}$$
(I)

Строение этих веществ было установлено элементарным анализом, изучением их свойств и превращений, а также подтверждено встречным синтезом их по изящному способу Лизера и Нишка [2]:

$$ArCONH - NH_2 \xrightarrow{COCl_2} \begin{array}{l} Ar - C = N \\ \qquad\ | \qquad \diagdown \\ \qquad\ O \qquad\ NH \\ \qquad\quad \diagdown \quad \diagup \\ \qquad\qquad CO \end{array}$$

Изучение оксадиазолоновых производных представляет самостоятельный интерес, поэтому было произведено более подробное исследование этих соединений. Первоначальные опыты были поставлены с хорошо изученной нами β-аминопеларгоновой кислотой. Для синтеза этих веществ в качестве исходного материала были приготовлены гидразиды β-(N-бензоильного) и β-(N-ацетильного) производных β-аминопеларгоновой кислоты при помощи нагревания их эфиров с гидразингидратом.

Полученные гидразиды по несколько измененному способу Лизера и Нишка (см. Экспериментальную часть) были переведены в 5-(2′-N-бензоиламинооктил (II)- и в 5-(2′-N-ацетиламинооктил) (III)-оксадиазолоны:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad NH \cdot COC_6H_5 \\ \qquad\qquad | \\ C_6H_{13}CH - CH_2C = N \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad \diagdown NH \\ \qquad\qquad\qquad\quad O - CO \diagup \end{array}$$
(II)

и

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad NHCOCH_3 \\ \qquad\qquad | \\ C_6H_{13} - CH - CH_2 - C = N \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad O \qquad NH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown \quad \diagup \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CO \end{array}$$
(III)

Ряд интересных наблюдений был сделан при попытках превращения гидразидов β-аминокислот в семикарбазиды путем обработки их цианатом

калия. Так, гидразид N-ацетил-β-аминопеларгоновой кислоты довольно гладко (66% выхода) образует с KCNO соответствующий семикарбазид (IV):

$$\begin{array}{c} \quad NH \cdot COCH_3 \\ \quad | \\ C_6H_{13}CH - CH_2CO - NHNH \cdot CONH_2 \\ (IV) \end{array}$$

При аналогичной реакции с гидразидом N-бензоиламинопеларгоновой кислоты было выделено вещество кислого характера с т. пл. 166°, неустановленного пока строения.

При обработке гидразида энантовой кислоты цианатом калия были получены два соединения: одно нейтрального характера с т. пл. 173°, по анализу отвечающее энантоилсемикарбазиду (IV) $C_6H_{13}CONHNH-$ $-CONH_2$, и второе кислого характера, плавящееся при 167°. Последнее вещество по элементарному анализу отвечает семикарбазиду + молекула воды. Смешанная проба обоих не дает понижения точки плавления (плавится резко при 173°). Далее было найдено, что оба продукта переходят один в другой. Так, при длительном просушивании вещества с т. пл. 167° (при температуре не выше 100°) оно теряет способность растворяться в щелочах и переходит в энантоилсемикарбазид. С другой стороны, последний при перекристаллизации из воды после высушивания в эксикаторе плавится при 167°, приобретает кислотные свойства и растворяется в щелочах. Механизм взаимного перехода этих соединений пока не удалось установить.

При нагревании семикарбазида с 10%-ным раствором едкого кали получается с потерей 1 мол. воды 5-гексил-1, 2, 4-триазолон [2]:

$$C_6H_{13}CONH-NH-CONH_2 \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{c} C_6H_{13}C - NH \\ \| \qquad \diagdown \\ N \qquad\quad NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} C_6H_{13}-C = N \\ | \qquad\quad \diagdown \\ | \qquad\qquad NH \\ | \qquad\quad \diagup \\ NH-CO \end{array}$$

В химической литературе существует указание на различие толкования относительно строения некоторых триазолонов. Так, Жирар [3] считает, что триазолоновые соединения, получаемые при окислении иодом семигидразонов (α)-кетокислот, имеют оксостроение; при нагревании их щелочами они переходят в оксисоединения. Оба эти вещества обладают резкими точками плавления и различными свойствами. В отличие от Жирара Гелен [4] утверждает, что при этой реакции образуются циангидразиды, что и доказывается им синтезом некоторых из этих соединений взаимодействием гидразидов с бромцианом.

В связи с этим разногласием было интересно выяснить возможность перехода оксидиазоловых соединений в триазоловые производные при обработке аммиаком. Общеизвестно, что некоторые метоксазиновые и γ-пироновые соединения довольно легко меняют O-атом на NH-группу. Такая попытка была сделана с 5-замещенным оксадиазолонами и было установлено, что при нагревании 5-гексилоксадиазолона со спиртовым раствором аммиака под небольшим давлением происходит разрыв пятичленного кольца и образуется энантоилсемикарбазид:

$$\begin{array}{c} C_6H_{13}-C = N \\ | \qquad\quad \diagdown \\ | \qquad\qquad NH \\ | \qquad\quad \diagup \\ O-CO \end{array} \xrightarrow[H_2O]{NH_3} C_6H_{13}CONHNHCONH_2$$

Распространение этой реакции на 5-(2′-N-карбоэтоксиаминооктил)-1, 3, 4-оксадиазолон [2] привело к выделению двух веществ: β-уреидопеларгоновой и β-семикарбазидопеларгоновой кислот:

$$C_6H_{13}CH(NH-CO_2C_2H_5)-CH_2-C{=}N-NH-CO-O \;(\text{кольцо}) \rightarrow \begin{cases} C_6H_{13}-CH(NH-CONH_2)-CH_2COOH \\ C_6H_{13}-CH(NH-CO-NHNH_2)-CH_2COOH \end{cases}$$

Неожиданное возникновение этих соединений, особенно второго, могло быть объяснено только промежуточным образованием гексагидропиримидинового кольца и его последующим гидролизом, аналогично изученной нами реакции перехода амидов N-карбоэтоксипроизводных β-аминокислот в β-уреидокислоты [5] по следующей схеме:

$$RCH(NH-CO-OC_2H_5)(CH_2-CONH_2) \xrightarrow[(NaOH)]{-C_2H_5OH} R-CH(NH-CONH)-CH_2CO \xrightarrow{\text{гидролиз}} RCH(NH-CO-NH_2)-CH_2COOH$$

Аналогичное объяснение можно предположить и для образования β-семикарбазидопеларгоновой кислоты при взаимодействии аммиака и N-карбоэтоксиаминооктилоксадиазолона. В этом случае механизм реакции несколько сложнее и его можно представить двумя схемами:

$$\text{I. } C_6H_{13}CH(NHCOOC_2H_5)-CH_2-C{=}N-NH-CO-O \;(\text{кольцо}) \xrightarrow{\text{гидролиз}} C_6H_{13}-CH(NH-COOC_2H_5)-CH_2CONHNH_2 \xrightarrow{-C_2H_5OH}$$

$$\rightarrow C_6H_{13}-CH(NH-CO-N(-NH_2))-CH_2-CO \xrightarrow{\text{гидролиз}} C_6H_{13}CH(NH-CO-NHNH_2)-CH_2COOH$$

$$\text{II. } C_6H_{13}-CH(NH\cdot COOC_2H_5)-CH_2-C{=}N-NH-CO-O \;(\text{кольцо}) \xrightarrow{NH_3} C_6H_{13}-CH(NH-COOC_2H_5)-CH_2-CONH-NHCONH_2 \xrightarrow{-C_2H_5OH}$$

$$\rightarrow C_6H_{13}CH(NH-CON-NH\,CONH_2)-CH_2CO \xrightarrow{\text{гидролиз}} C_6H_{13}CH(NH-CONHNH_2)-CH_2COOH \text{ и } C_6H_{13}CH(NH-CONH_2)-CH_2COOH$$

В обоих случаях промежуточно образуется гексагидропиримидиновое производное, которое в дальнейшем и расщепляется с образованием β-семикарбазидокислоты. Последнее соединение амфотерного характера растворяется как в разбавленных минеральных кислотах, так и в щелочах, хорошо растворимо в горячей воде, трудно в холодной и нерастворимо в органических растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение 5-(2′-N-бензоиламино)-октил-1, 3, 4,-оксадиазолона-2

Гидразид (N-бензоил-β-амино)-пеларгоновой кислоты получен при 36-часовом нагревании спиртового раствора этилового эфира β, N-бензоиламинопеларгоновой кислоты с трехкратным количеством гидразингидрата; из водного спирта он кристаллизуется в виде бесцветных игл с т. пл. 156—157°; выход 81%. 2 г гидразида β, N-бензоиламинопеларгоновой кислоты нагревали на масляной бане 1 час до 120° и 2 часа до 150° с 40 мл 10%-ного

раствора $COCl_2$ в толуоле. Избыток толуола и $COCl_2$ отогнан в вакууме. Остаток (твердая белая масса 1,69 г, или 77%) перекристаллизован из водного спирта; получены бесцветные мелкие призмы с т. пл. 126°.

Найдено %: С 63,95; 62,83; Н 6,73; 6,84; N 13,72; 13,71
$C_{17}H_{23}O_3N_3$. Вычислено %: С 64,35; Н 7,25; N 13,25

Получение 5-(2-N-ацетиламино)-октил-1, 3, 4-оксадиазолона-2

Гидразид получен 36-часовым нагреванием в спиртовом растворе β-(N-ацетиламино)-пеларгоновой кислоты с трехкратным количеством гидразингидрата и представляет собой бесцветные иглы (из воды) с т. пл. 165°, выход 64%. 2 г гидразида β-(N-ацетиламино)-пеларгоновой кислоты нагрето на масляной бане с 40 мл 10%-ного раствора $COCl_2$ в толуоле 1 час до 120° и 2 часа до 150°. Избыток $COCl_2$ и толуола отогнан в вакууме. Полученный твердый продукт обработан 10%-ным раствором КОН, щелочной раствор проэкстрагирован эфиром, отфильтрован от небольшой мути и подкислен HCl. Выпавший белый кристаллический осадок отфильтрован, промыт водой и перекристаллизован из воды. Получено 1,72 г, или 77,5%, длинных бесцветных игл с т. пл. 116°.

Найдено %: С 56,95; 57,19; Н 8,35; 8,57; N 16,90; 16,97
$C_{12}H_{21}O_3N_3$. Вычислено %: С 56,5; Н 8,2; N 16,5

Получение 5-гексил-1, 3, 4-оксадиазолона-2 из гидразида энантовой кислоты

Гидразид получен при нагревании в спиртовом растворе в продолжение 36 час. этилового эфира энантовой кислоты с трехкратным избытком гидразингидрата; из воды кристаллизуется в виде бесцветных игл с т.пл.82°.

Найдено %: N 19,67; 19,70
$C_7H_{16}ON_2$. Вычислено %: N 19,44

1,3 гэнантоилгидразина нагревались 2 часа с 60 мл 10%-ного раствора $COCl_2$ в толуоле до 120—150°. Избыток $COCl_2$ и толуола был отогнан в вакууме и остаток перегнан при 24 мм. Получен 1 г жидкой фракции с т. кип. 192—196°; выход 65%. При второй разгонке получена фракция с т. кип. 193—195° (24 мм). Полученный ранее по реакции Гофмана 5-гексил-1,3,4-оксадиазолон-2 кипел при 184—186° при 18 мм.

Гидролиз 5-гексил-1, 3, 4-оксадиазолона-2

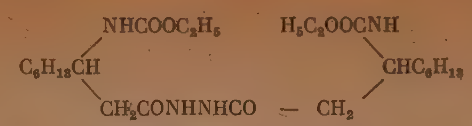
При кипячении оксадиазолона в течение трех дней на сетке с одой выпало белое кристаллическое вещество с т. пл. 81—82°. Смешанная проба с гидразидом энантовой кислоты не дала понижения температуры плавления.

Получение гидразида β-карбоэтоксиаминопеларгоновой кислоты

1. Получение гидразида из этилового эфира β, N-карбоэтоксиаминопеларгоновой кислоты. 1 г эфира кислоты нагревали 15 час. в спиртовом растворе с трехкратным количеством гидразингидрата. После отгонки $^2/_3$ спирта осадок перекристаллизован из воды; получено 0,85 г вещества (~90%) с т. пл. 142°.

Найдено %: N 16,46; 16,61
$C_{12}H_{25}O_3N_3$. Вычислено %: N 16,21

2) Получение гидразида из хлорангидрида при добавлении его эфирного раствора в трехкратный избыток гидразингидрата. Получен диацилгидразин:



Перекристаллизованный из спирта, он амеет т. пл. 212°.

Найдено %: N 11,70 и 11,78
$C_{24}H_{46}O_6N_4$. Вычислено %: 11,52

Получение 5-(2-N-карбоэтоксиамино)-октил-1, 3, 4-оксадиазолона-2 из гидразида

0,8 г гидразида нагрето 1,5 часа на масляной бане с четырехкратным избытком 10%-ного раствора $COCl_2$ в толуоле до 120—150°. Толуол отогнан в вакууме и остаток обработан 10%-ным раствором NaOH. Получено при подкислении раствора 0,7 г (80%) 5-(2-N-карбоэтоксиамино)-октил-1, 3, 4-оксадиазолона с т. пл. 71—72°. Смешанная проба с образцом, полученным по реакции Гофмана (т. пл. 73°), расплавилась при 72—73°.

Гидролиз 5-(2-N-карбоэтоксиамино)-октил-1, 3, 4-оксадиазолона-2

При 20-часовом кипячении с водой на сетке выпал осадок, из которого выделено вещество с т. пл. 140—142° (смешанная проба его с гидразидом β, N-карбоэтоксиаминопеларгоновой кислоты (т. пл. 142°) расплавилась при 142°) и ничтожное количество вещества при 160°. Смешанная проба его с амидом β, N-карбоэтоксиаминопеларгоновой кислоты расплавилась при 135—143.°

Получение уреида β-(N-карбоэтоксиамино)-пеларгоновой кислоты

Хлорангидрид, полученный нагреванием 6,2 г β-(N-карбоэтоксиамино)-пеларгоновой кислоты с теоретическим количеством $SOCl_2$ до 40°, растворен в 30 мл абсолютного эфира и добавлен по каплям при охлаждении к двойному количеству взвешенной в абсолютном эфире мочевины. После добавления всего хлорангидрида раствор перемешивался еще 2 часа; эфир был отогнан и остаток в колбе нагрет на кипящей водяной бане в продолжение 6 час. Полученный продукт промыт несколько раз эфиром, 5%-ным раствором NaOH и водой и перекристаллизован из 300 мл спирта. Уреид выпал в виде бесцветных мелких игл с т. пл. 198°; выход 5 г, или 66%.

Найдено %: N 14,80; 14,98
$C_{13}H_{25}O_4N_3$. Вычислено %: N 14,63

Действие гипобромита на уреид β-(N-карбоэтоксиамино)-пеларгоновой кислоты

К раствору гипобромита, полученному при —5—10° из 1 мл брома в 30 мл 10%-ного NaOH, добавлено при перемешивании в течение 2 час. 5 г уреида. После растворения жидкость перемешивалась еще 2 часа, после чего была нагрета до 80° и охлаждена. При добавлении HCl до слабо щелочной реакции из раствора выпало масло, на следующий день закристаллизовавшееся в прозрачные бесцветные пластинки с т. пл. 73°. Смешанная проба их с N-карбоэтоксиаминопеларгоновой кислотой (т. пл. 79—80°) расплавилась при 60—62°. При дальнейшем подкислении до слабо кислой реакции выпало масло, из которого при обработке бикарбонатом выделена N-карбоэтоксиаминопеларгоновая кислота и первое вещество с т. пл. 73°. При более сильном подкислении выпала β-N-карбоэтоксиаминопеларгоновая кислота. Получено: вещества с т. пл. 73° [5 (2-карбоэтокси-

мино)-октил-1, 3, 4-оксадиазолона] 1,82 г, или 42%, и β, N-карбоэтокси-аминопеларгоновой кислоты 2,18 г, или 43,6%.

Анализ вещества с т. пл. 73°:

	Найдено %:	C 54,77; 54,99;	H 8,38; 8,33;	N 14,22; 14,29
$C_{13}H_{23}O_4N_3$.	Вычислено %:	C 54,73;	H 8,47;	N 14,73

Получение семикарбазида β-(N-ацетиламино)-пеларгоновой кислоты

К 2 г гидразида в 50 мл воды + 1 мл концентрированной HCl добавлен г KCNO, и раствор нагрет 2 часа на сетке. При охлаждении из раствора ыпал осадок. Осадок отфильтрован, фильтрат упарен до небольшого бъема и снова отфильтрован. Получено суммарно 1,56 г, или 66%, веще-тва с т. пл. 206 и 202°. После перекристаллизации его из воды получены есцветные пластинки с т. пл. 212°.

	Найдено %:	C 53,03; 52,93;	H 9,29; 9,20;	N 20,5; 20,13
$C_{12}H_{24}O_3N_4$.	Вычислено %:	C 52,9;	H 8,82;	N 20,51

Получение семикарбазида энантовой кислоты

К раствору 6 г гидразида энантовой кислоты в 25 мл воды + 6,5 мл 3%-ной HCl добавлено при охлаждении 5,5 г KCNO. При нагревании еакционной смеси выпавший при добавлении цианата осадок перешел раствор; при охлаждении снова выпал. Осадок обработан 5%-ным рас-вором NaOH, часть его перешла в раствор. При подкислении щелочного аствора выделился белый кристаллический осадок (0,2 г); он был пере-ристаллизован из воды и плавился при 167°. Нерастворимая в щелочи асть реакционного продукта была также перекристаллизована из воды высушена в сушильном шкафу при 100°. Получено 5,7 г вещества в мел-их иглах с т. пл. 173°. Первое вещество (т. пл. 167°) хорошо растворимо щелочи и выделяется кислотой, второе — нерастворимо. Смешанная проба х не дала депрессии температуры плавления и расплавилась при 173°. ерекристаллизованное из воды и высушенное в эксикаторе, вещество т. пл. 173° плавится уже при 167° и получает способность растворяться щелочах, в то время как вещество с т. пл. 167°, при длительной просушке о при 100°, плавится уже при 173° и перестает растворяться в щелочах.

Анализ вещества с т. пл. 173°:

	Получено %:	C 51,59; 51,97;	H 9,42; 9,26;	N 22,58; 22,75
$C_8H_{17}O_2N_3$.	Вычислено %:	C 51,33;	H 9,09;	N 22,46

Анализ вещества с т. пл. 167°:

	Получено %:	C 46,08; 46,25;	H 9,72; 9,60;	N 20,34; 20,27
$C_8H_{17}O_2N_3 \cdot H_2O$.	Вычислено %:	C 46,83;	H 9,27;	N 20,48

Получение 5-гексил-1, 2, 4-триазолона из семикарбазида энантовой кислоты

4, 2 г семикарбазида энантовой кислоты нагреты до кипения на сетке 40 мл 10%-ного раствора KOH. Через 1 час 30 мин. осадок перешел в рас-вор и при охлаждении не выделился. При подкислении HCl выпало 35 г кристаллического белого вещества (бесцветные иглы). Перекристал-изованное из воды (300 мл), оно плавится при 168,5°; хорошо растворимо щелочах и выделяется кислотой, не растворимо в соде и бикарбонате. мешанная проба с веществом с т. пл. 167° из предыдущего опыта распла-илась при 151—154°.

Получено %: C 56,97; 56,87; H 8,74; 8,63; N 25,05; 25,17
$C_8H_{15}ON_3$. Вычислено %: C 56,80; H 8,85; N 24,85

Действие спиртового NH_3 на гексил-1, 3, 4-оксадиазолон-2

0,3 г гексилоксадиазолона нагрето 3 часа в запаянной трубке с 15 мл 8%-ного спиртового раствора NH_3. После отгонки спирта получено белое кристаллическое вещество. Перекристаллизованное из воды и высушенное на водяной бане, оно расплавилось при 171°. Смешанная проба с семикарбазидом энантовой кислоты (т. пл. 173°) расплавилась при 171—172°.

Действие спиртового NH_3 на 5-(2′-N-ацетиламино)-октил-1, 3, 4-оксадиазолон-2

0,5 г оксадиазолона нагрето 4 часа в запаянной трубке с 8%-ным спиртовым NH_3 до 120° и 30 мин.— до 140°. После оотгонки спирта остаток растворен в горячей воде, отфильтрован от мути и раствор упарен. Получено белое кристаллическое вещество с т. пл. 160—180°. При обработке спиртом часть перешла в раствор. Остаток после перекристаллизации из воды расплавился при 211°. Смешанная проба его с полученным ранее семикарбазидом (т. пл. 212°) расплавилась при 211°. После отгонки спирта и перекристаллизации остатка из воды получен гидразид с т. пл. 163°. Смешанная проба его с полученным ранее (т. пл. 165°) расплавилась при 165°.

Действие спиртового NH_3 на 5-(2-′N-карбоэтоксиамино)-октил-1, 3, 4-оксадиазолон-2

0,5 г 5-(2′-N-карбоэтоксиамино)-октил-1, 3, 4-оксадиазолона-2 нагревались в течение 3 час. до 120° в запаянной трубке с 8%-ным спиртовым раствором NH_3. После отгонки спирта получено кристаллическое вещество с т. пл. 117—120°. При его перекристаллизации из воды были получены два вещества. Одно плавилось при 127—128°, другое — при 133—135°.

Все свойства первого соединения и его точка плавления совпали со свойствами ранее приготовленной нами β-уреидопеларгоновой кислоты (смешанная проба обоих образцов резко плавилась при 128°). Второе соединение обладало амфотерным характером, хорошо растворялось в разбавленных минеральных кислотах и щелочах. При двукратной промывке эфиром и повторной перекристаллизации из воды температура плавления повысилась до 145° (с разложением). В согласии с элементарным анализом для этого соединения предложено строение β-семикарбазидопеларгоновой кислоты, что в дальнейшем было подтверждено всеми исследованиями. β-Семикарбазидопеларгоновая кислота хорошо растворяется в горячей воде (бесцветные ромбические пластинки, сдавленные по боковым граням) и в спирте, не растворима в эфире и бензоле.

Найдено %: C 51,60; 51,41; H 9,00; 9,13; N 18,16; 18,33
$C_{10}H_{21}O_3N_3$. Вычислено %: C 51,95; H 9,09; N 18,18

ВЫВОДЫ

1. Проведены синтезы нескольких 5-алкилированных производных 1,3,4-оксадиазолона-2: 5-N-бензоиламинооктилоксадиазолон; 5-N-ацетиламиноктилоксадиазолон; 5-гексилоксадиазолон; 5-N-карбоэтоксиаминооктилоксадиазолон.

2. Установлено, что при гидролизе 5-замещенных-1, 3, 4-оксадиазолона получаются гидразиды исходных β-аминокислот.

3. Найдено, что уреид N-карбоэтоксиаминопеларгоновой кислоты при реакции Гофмана образует также 5-N-карбоэтоксиаминоктил-1,3,4-оксадиазолон.

4. Изучено действие спиртового аммиака на 5-замещенные 1, 3, 4-оксадиазолона и установлено, что 5-гексилоксадиазолон и 5-N-ацетиламинооктилоксадиазолон образуют при этой реакции семикарбазиды соответствующих β-аминокислот.

5. 5-Карбоэтоксиаминооктилоксадиазолон при нагревании со спиртовым аммиаком дает смесь β-уреидо- и β-семикарбазидопеларгоновых кислот. Выяснен механизм этой реакции.

6. Были изучены способы получения семикарбазидов N-ацетил-β-аминопеларгоновой и семикарбазида энантовой кислот.

7. Семикарбазид энантовой кислоты был переведен в 5-гексил-1, 2, 4-триазолон.

Поступило
30.V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Родионов и В. В. Киселева, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 57 (1951).
2. T. Lieser, G. Nischk, Ber. 82, 121, 527 (1949).
3. M. Girard. Ann. chim. 16, 326 (1941).
4. H. Gehlen, Ann., 563, 185 (1949).
5. В. М. Родионов и В. К. Зворыкина, ДАН 65, № 6, 853 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 1

И. Н. НАЗАРОВ, И. В. ТОРГОВ, И. И. ЗАРЕЦКАЯ, Г. П. ВЕРХОЛЕТОВА, С. Н. АНАНЧЕНКО и В. М. АНДРЕЕВ

СИНТЕЗ СТЕРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РОДСТВЕННЫХ ИМ ВЕЩЕСТВ

СООБЩЕНИЕ XVI. КОНДЕНСАЦИЯ 1-МЕТИЛ-Δ^1-ЦИКЛОГЕКСЕН-6-ОНА С 2-МЕТОКСИ-1, 3-БУТАДИЕНОМ. СИНТЕЗ 9-МЕТИЛ-1-ВИНИЛ-Δ^1-ОКТАЛОНА-6 И 9-МЕТИЛ-1-ВИНИЛ-Δ^1-ОКТАЛОНА-7

В одном из предыдущих сообщений [1] нашей лаборатории была описана конденсация 2-метоксибутадиена (I) с метилциклогексеноном (II) и таким образом получен метоксиокталон (III), от которого был осуществлен переход к бициклическим спиртам (IV), (V), (VI) и винилокталону (VII), являющимся важными промежуточными продуктами для синтеза стероидных соединений и родственных им веществ:

CH_3O (I) + CH_3, O (II) → CH_3, O, CH_3O (III) → $C \equiv CH$, CH_3, OH, CH_3O (IV) →

→ $C \equiv CH$, CH_3, OH, O (V) → $CH = CH_2$, CH_3, OH, O (VI) → CH_3, O (VII)

Конденсацией диенона (VII) с различными диенофилами легко могут быть получены разнообразные полициклические соединения и, в частности, стероидные тетрациклические дикетоны, имеющие гидрированные скелеты циклопентанофенантрена и хризена с ангулярными метильными группами. Однако не все указанные выше промежуточные продукты получались достаточно гладко и с удовлетворительными выходами. Поэтому в настоящей работе мы поставили задачу детально изучить все стадии получения диенона (VII) и по возможности улучшить выходы всех соединений, необходимых для его синтеза.

Прежде всего была улучшена методика получения 2-метоксибутадиена (I). Оказалось, что устойчивые выходы этого диена (75—80%) получаются при отщеплении метанола от 1, 3, 3-триметоксибутана не при помощи свежепрокаленного бисульфата калия, как рекомендует Дикстра [2], а при употреблении остатка от ранее проведенного опыта, содержащего бисульфат вместе с органическими примесями. Таким образом удается

получать 2-метоксибутадиен с выходом 75—80% вместо 60—65%, получаемых по рецептуре Дикстра.

Был детально разработан также и метод получения 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-она (II) путем бромирования *о*-метилциклогексанона, как описано в одном из сообщений. При изучении конденсации метоксибутадиена (I) с 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-оном (II) изменялись время, температура реакции и соотношение компонентов. Наилучшие результаты получены при восьмикратном избытке метилциклогексенона, температуре реакции 260—270° и времени конденсации 2,5 часа. Было также установлено благоприятное влияние добавки диэтиланилина. При этих условиях выход метоксиокталона (III) составляет 45—50%, считая на метилциклогексенон (II), и 27—29%, считая на метоксибутадиен.

Оказалось, что реакция конденсации идет в обоих теоретически возможных направлениях и, наряду с 9-метил-6-метокси-Δ^6-окталоном (III), образуется в значительных количествах (~15%) 9-метил-7-метокси-Δ^6-окталон (IIIa):

CH_3O (I) + CH_3, O (II) → CH_3, O, CH_3O (III) (85%) + CH_3O, CH_3, O (IIIa) (15%)

Ввиду близости температур кипения разделить изомеры (III) и (IIIa) не представлялось возможным, но получающиеся из них ацетиленовые кетоспирты (V) и (Va) легко разделяются дробной кристаллизацией.

Конденсацией смеси метоксиокталонов (III) и (IIIa) с ацетиленидом натрия в жидком аммиаке получена смесь изомерных метоксиацетиленовых спиртов (IV) и (IVa), из которых удалось выделить в кристаллическом виде только 1-этинил-9-метил-6-метокси-Δ^6-окталол-1 (IV). В дальнейшем оказалось удобным не выделять в чистом виде метоксиспирты (IV) и (IVa), а действием 1%-ной соляной кислоты превращать их в кетоспирты (V) и (Va). Из смеси этих спиртов дробной кристаллизацией удается легко выделить чистый 1-этинил-9-метил-1-декалол-6-он (V) в количестве 40—46% от теории, считая на исходный метоксиокталон. Труднее выделяется 1-этинил-9-метил-1-декалол-7-он (Va), который удается получить в количестве 7—9% от теории.

Перегонкой маточников получается в количестве 15—20% жидкая смесь кетоспиртов (V) и (Va), а также, повидимому, их изомеров, отличающихся пространственным положением замещающих групп в положении 1 по отношению к ангулярной метильной группе.

Исчерпывающее гидрирование ацетиленовых кетоспиртов (V) и (Va) дает соответствующие предельные кетоспирты (X) и (Xa). Селективным гидрированием ацетиленовых кетоспиртов (V) и (Va) с Pd-катализатором были получены кристаллические виниловые кетоспирты (VI) и (VIa). Дегидратацией последних при помощи бисульфата калия получены диеноны (VII) и (VIIa). Следует отметить, что при дегидратации должны строго соблюдаться указанные в экспериментальной части условия, иначе не только падает выход, но и сам диенон становится менее активным, возможно, вследствие передвижения двойных связей.

Диеноны (VII) и (VIIa) реагируют на холоду с малеиновым ангидридом, давая соответствующие продукты конденсации. Реакция осложняется, однако, образованием полимерных соединений, так что выход кислот (XI) и (XIa) составляет всего ~10%.

(VIII) т. пл. 67° ← H^+, H_2O — (III) + (IIIa)

(III), (IIIa) → H_2, Pd → (IX)

(III), (IIIa) → C_2H_2, Na, NH_3 → (IV) т. пл. 123°; (IVa) не выделен

1%-ная HCl → (V) т. пл. 158°; (Va) т. пл. 144°

2H_2, Pt → (X) т. пл. 128°; (Xa) т. пл. 86°

H_2, Pd → (VI) т. пл. 112°; (VIa) т. пл. 115°

$-H_2O$ → (VII); (VIIa)

М. А. → (XI) т. разл. 202°; (XIa) т. разл. 210°

МА малеиновый ангидрид

Получение двух рядов изомеров сделало необходимым доказательство их строения, которое для метоксиокталона (III) было дано ранее на основании модельных примеров и литературных аналогий. Вначале предполагалось каждый из ацетиленовых кетоспиртов (V) и (Va) превратить действием едкого кали в соответствующие дикетоны по реакции:

КОН

Полученные дикетоны можно было бы рядом превращений свести к хорошо известным нафталиновым углеводородам. Однако попытки расщепления ацетиленового кетоспирта действием едкого кали в разных условиях не дали положительного результата: кетоспирт осмолялся и выход дикетона был ничтожен. Поэтому был выбран другой путь доказательства строения, представленный схемой:

Диенон (VII) при действии магнийбромметила дал с выходом 90% 1-винил-6,9-диметил-Δ′-6-окталол (XII). Конденсация последнего с метилмалеатом привела к дикарбоновому эфиру (XIII), который без выделения дегидратировался в диметиловый эфир диметилдекагидрофенантрендикарбоновой кислоты (XIV), очищенный перегонкой. Омыление его дало дикарбоновую кислоту (XV), дегидрированием которой с палладием на угле был получен 2-метилфенантрен (XVI). Температура плавления как самого 2-метилфенантрена, так и его пикрата совпала с литературными данными, что видно из табл. 1.

Таблица 1

Вещество	Т. пл. углеводорода в °C	Т. пл. пикрата в °C
2-Метилфенантрен (лит. данные [3])	57—58	118—119
2-Метилфенантрен (получен. нами)	57—58,5	115—117
3-Метилфенантрен (лит. данные [4])	63	137—138

Тот же ход доказательства строения был применен и к кетоспирту (Va), но он не дал ясных результатов, так как конечные продукты, в частности 3-метилфенантрен, в чистом виде изолировать не удалось. Между тем, важно было осуществить такой путь доказательства строения, который был бы применим для обоих изомеров и дал, таким образом, сравнимые результаты. Поэтому были предприняты увенчавшиеся успехом следующие превращения, которые свели кетоспирты (V) и (Va) к известным гомологам хризена.

Дегидратацией бисульфатом калия диенолов (XII) и (XIIa) были получены триены (XVII) и (XVIIa). Конденсацией последних с Δ′-циклогексеноном были получены (в нечистом виде) кетоны (XVIII) и (XVIIIa), которые после восстановления, по Кижнеру, и последующего дегидрирования дали 2-метилхризен (XX) и 3-метилхризен (XXa). Температуры плавления углеводородов и их пикратов совпали с литературными данными, как это видно из табл. 2.

Таблица 2

Вещество	Т. пл. углеродорода в °C	Т. пл. пикрата в °C
2-Метилхризен (лит. данные [5])	229—230	143—146
2-Метилхризен (получен. нами)	222—223	145,5—146
3-Метилхризен (лит. данные [6])	170	164
3-Метилхризен (получен. нами)	166—169	160—161

Таким образом, строение диенонов (VII) и (VIIa) и всех связанных с ними соединений было строго доказано.

Факт образования при диеновой конденсации в значительных количествах (~15%) 7-метоксиокталона (IIIa) (метаизомера), наряду с 6-метоксиокталоном (III) (параизомер), заслуживает особого внимания. При конденсации 2-замещенного бутадиена с несимметричными диенофилами теоретически возможно образование двух изомеров:

Действительно, еще в 1928 г. Ашан [7] обнаружил, что изопрен при димеризации, кроме дипентена, дает также метаизомер—дипрен. Совсем недавно Альдер и Фогт [8] показали, что при конденсации изопрена с метилвинилкетоном и метилакрилатом образуются значительные количества (до 15%) метаизомеров. Однако при реакциях с 2-замещенными бутадиенами, где заместителями являются электроотрицательные группы (Cl, CN, OR и т. д.), до сих пор были выделены только параизомеры. Именно такие результаты получены при димеризации хлоропрена [9], 2-цианбутадиена [10], 2-фенилбутадиена [11], 2-метокси- и 2-формоксибутадиена

[12], а также при конденсации 2-фенилбутадиена с акриловой кислотой, акролеином, пропиоловой кислотой и стиролом [11].

При конденсации 2-метокси- и 2-этоксибутадиена с акролеином были выделены в обоих случаях только параалкокситетрагидробензальдегиды [13]:

CHO CHO

RO + → RO R = CH_3; C_2H_5.

Таким образом, наши данные являются первым примером того, что образование метаизомеров имеет место и при конденсации 2-замещенных бутадиенов, где заместителями являются электроотрицательные группы. Метаизомеры, вероятно, образуются и в других случаях и лишь сравнительно небольшое содержание их в продуктах реакции препятствовало их выделению.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение 1,3,3-триметоксибутана. В двухлитровую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, трубкой для подвода газа, обратным холодильником и термометром, поместили катализатор Ньюланда [14], приготовленный из 4,5 мл $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$, 15 г желтой окиси ртути, 2 г трихлоруксусной кислоты и 10 мл абсолютного метанола, и затем добавили 480 г (15 мол.) абсолютного метанола. В полученный раствор при перемешивании пропускали в течение 9 час. газообразный винилацетилен в количестве 280 г (5,4 мол.), причем температура поддерживалась ~40° за счет теплоты реакции (иногда приходилось охлаждать). На следующий день реакционную смесь перемешивали при 35—40° еще 4 часа, охладили и нейтрализовали метилатом натрия (16 мл 6%-ного раствора). Не вступивший в реакцию метанол отогнали в небольшом вакууме. При разгонке остатка было получено 483 г 1,3,3-триметоксибутана с т. кип. 60—62° при 19 мм; n_D^{20} 1,4112. Отогнанный метанол (90—120 г) вторично разгонялся при нормальном давлении. Из остатка было выделено еще 15 г триметоксибутана. Таким образом, общий выход 1,3,3-триметоксибутана составил 498 г, или 67% от теории, считая на взятый в реакцию метанол, или ~80%, если учитывать возвратившийся метанол. Если к концу реакции (при ее затухании) внести еще 1 мл $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ и 5 г окиси ртути, то выход можно увеличить еще на 5—7%, но при этом затрудняется разгонка продукта (сильные броски).

Получение 2-метоксибутадиена (I). В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную термометром, капельной воронкой и хорошим дефлегматором, поместили 10 г дифенилового эфира и 0,6 г мелко растертого бисульфата калия. Смесь нагрели до 150° и прибавляли 1,3,3-триметоксибутан с такой скоростью, чтобы температура отходящих паров держалась не выше 62°. При этом отгоняется смесь 2-метоксибутадиена, 2,4-диметокси-1-бутена и метанола. По мере прибавления триметоксибутана смесь в колбе темнеет вследствие образования смолы, количество метоксибутадиена в дестиллате увеличивается, а температура отходящих паров снижается до 58—59°. После прибавления первых 150 г триметоксибутана процесс устанавливается и дестиллат собирается в колбу с 5%-ным раствором соды (20 мл). Дестиллат, полученный при обработке первых 150 г триметоксибутана, лучше отбирать отдельно и подвергнуть вторичному отщеплению, так как он содержит значительную примесь диметоксибутена.

В процессе реакции следует следить за тем, чтобы температура отходящих паров не поднималась выше 59°. При установившейся температуре бани температуру отходящих паров легко регулировать скоростью при-

бавления триметоксибутана, которая составляет 25—30 г/час. Отщепление выгодно вести на нескольких установках, перерывы вполне допустимы. Дистиллат дважды промывается двойным количеством 1%-ного раствора соды, сушится хлористым кальцием (20—25% по весу от метоксибутадиена) и разгоняется с хорошим дефлегматором. При этом собирается фракция с т. кип. 72—75°; n_D^{20} 1,4430—1,4450, которая вполне пригодна для дальнейшего синтеза. Выход 65—70% от теории. Высококипящие фракции подвергаются вторичному отщеплению, что дает дополнительное количество метоксибутадиена, повышая общий выход до 80%.

Получение 6-метокси-9-метил-Δ^6-окталона (III) и 7-метокси-9-метил-Δ^6-окталона (IIIа). 15 г 2-метоксибутадиена (I) и 120 г 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-она (II) (т. кип. 56° при 9 мм; n_D^{20} 1,4865), полученного по способу, описанному ранее, нагревали в металлической ампуле в присутствии 1% диэтиланилина в атмосфере углекислоты в течение 2,5 час. при температуре бани 260—270°. Избыточный метилциклогексенон был отогнан в вакууме в количестве 107 г. Остатки из четырех одинаковых опытов объединили и подвергли трехкратной последовательной разгонке. Получены фракции:

Фр. I, т. кип. 73—90° при 13 мм; 10 г; n_D^{20} 1,4890
Фр. II, т. кип. 60—90° при 1 мм; 16 г; n_D^{20} 1,5015
Фр. III, т. кип. 90—100° при 1 мм; 43 г; n_D^{20} 1,5095
Фр. IV, т. кип. 100—150° при 1 мм; 8 г; n_D^{20} 1,5135
Остаток 35 г

При повторной разгонке фракции (III) было выделено 40 г смеси метоксиокталонов (III) и (IIIа) с т. кип. 92—96° при 1 мм; n_D^{20} 1,5090. Выход 44%, считая на вступивший в реакцию метилциклогексенон. Дальнейшая разгонка фракций (II) и (IV), объединенных от многих опытов, повышает выход метоксиокталонов до 50%. В этих условиях были проведены многочисленные опыты (~150). Выходы при этом неизменно повторялись и составили 27—29% на взятый в реакцию 2-метоксибутадиен и 45—50% на вступивший в реакцию метилциклогексенон. Уменьшение времени нагревания до 1,5 час. и 10-кратное разбавление существенно не влияли на выход. Таким образом было получено ~1 кг метоксиокталонов (III) и (IIIа). 1-Метил-Δ^1-циклогексен-6-он после 10—12 конденсаций подвергался разгонке на колонке с целью очистки его от примесей и вновь пускался в реакцию конденсации.

Семикарбазон метоксиокталона (повидимому, III) образуется очень быстро с разогреванием при смешении со спиртовым раствором уксуснокислого семикарбазида. Мелкие блестящие кристаллы с т. пл. 208—209,5° из смеси диоксана и метанола).

Найдено %: С 62,1; 62,4; Н 8,5; 8,2
$C_{13}H_{21}O_2N_3$. Вычислено %: С 62,1; Н 8,4

Гидрирование метоксиокталонов (III) и (IIIа). 6,1 г окталонов (с т. кип. 92—96° при 1 мм; n_D^{20} 1,5090) в 10 мл абсолютного диоксана гидрировали с Pd-катализатором в течение 13 час. Поглотилось 700 мл водорода (20°, 760 мм) против 770 мл по теории. После обработки и разгонки продукта в вакууме получено 3,8 г метоксидекалона (IX) с т. кип. 89—91° при 0,5 мм; n_D^{20} 1,4892; d_4^{20} 1,039; найдено MR_D 54,5; вычислено MR_D 54,9. Семикарбазон — мелкие белые кристаллы (из 70%-ного спирта); т. пл. 199—202° с разложением.

Найдено %: С 61,75; 61,8; Н 9,3; 9,2
$C_{13}H_{23}O_2N_3$. Вычислено %: С 61,65; Н 9,15

Проба смешения с семикарбазоном исходного метоксиокталона плавилась при 186—192° с разложением.

Получение 1-этинил-9-метил-6-метокси-Δ^6-окталона-1 (IV). В трехгорлую литровую колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой, термометром и трубкой для подвода ацетилена, поместили 300 мл жидкого аммиака, охладили колбу смесью твердой углекислоты и метанола (—70°) и при перемешивании прибавили 7 г металлического натрия. В образовавшуюся суспензию в течение 2 час. пропускали ацетилен со скоростью 20 л/час и затем в течение 10 мин. прибавили раствор 10,7 г метоксиокталонов (III + IIIa) в 80 мл абсолютного эфира. Пропускание ацетилена продолжали в течение 9 час. (2—3 л/час), давая одновременно температуре подняться до —35°, затем прибавили 20 г мелко растертого хлористого аммония и оставили на ночь. На другой день к реакционной смеси прибавили 100 мл воды и трижды экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки сушили сульфатом магния, фильтровали, отгоняли эфир до тех пор, пока не начали выделяться кристаллы, и оставили на ночь. На другой день кристаллы отсосали и промыли три раза смесью эфира и петролейного эфира. Получено 2 г белых кристаллов с т. пл. 121—123°.

Кристаллизация из 5 мл хлороформа дала чистый 1-этинил-9-метил-6-метокси-Δ^6-окталол-1(IV) с т. пл. 123—123,5°:

	Найдено %:	C 76,6; 76,7; H 9,05; 9,2
$C_{14}H_{20}O_2$.	Вычислено %:	C 76,3; H 9,15

Маточник после первой кристаллизации упарили и перегнали в вакууме. Получено 6 г смеси метоксиспиртов (IV) и (IVa) в виде густой бесцветной жидкости с т. кип. 119—121 при 1 мм; n_D^{20} 1,5263. Замена натрия в этом синтезе на калий или литий не дает лучших результатов.

Омыление 1-этинил-9-метил-6-метокси-Δ^6-окталола-1 (IV) в 1-этинил-9-метил-1-декалол-6-он (V). Раствор 0,42 г 1-этинил-9-метил-6-метокси-Δ^6-окталола-1(IV) в 5 мл эфира взбалтывали с 3 мл 8%-ной соляной кислоты. Уже спустя 20 мин. из раствора начали выпадать белые кристаллы. Через 2 часа их отсосали, промыли эфиром, водой и сушили в эксикаторе. Получено 0,39 г 1-этинил-9-метил-1-декалол-6-она (V) с т. пл. 155—156°, который был ранее описан [1]. Выход таким образом почти количественный.

Получение 1-этинил-9-метил-1-декалол-6-она (V) и 1-этинил-9-метил-1-декалол-7-она (Va). В двухлитровую колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой, термометром и трубкой для подвода ацетилена, поместили 850 мл жидкого аммиака. Колбу охладили смесью твердой углекислоты и метанола (—70°), прибавили при перемешивании 17 г натрия и в течение часа пропустили ~40 л ацетилена. Уменьшили скорость пропускания ацетилена до 3—5 л/час и к образовавшейся суспензии ацетиленида натрия в течение часа прибавили 80 г смеси метоксиокталонов (III) и (IIIa) в 250 мл абсолютного эфира. Затем в течение 6 час. продолжали пропускать ацетилен (3—5 л/час) и оставили на ночь при —70°. На другой день при перемешивании в течение 5 час. пропускали ацетилен (2—3 л/час) и дали температуре подняться до —35°, после чего прибавили небольшими порциями 60 г мелко растертого хлористого аммония и оставили на ночь, давая свободно испариться аммиаку.

На следующий день прибавили 200 мл эфира и обработали смесь ледяной водой (80 мл). Эфирный слой отделили, а водный трижды экстрагировали эфиром (всего 150 мл). Соединенные эфирные вытяжки упарили до объема 180—200 мл, добавили 100 мл 1%-ной соляной кислоты и энергично перемешивали в течение 3 час. Уже через полчаса начали выпадать светложелтые кристаллы. Выпавшие кристаллы отжали под насосом, промыли четыре раза холодным эфиром, два раза холодной водой и сушили до постоянного веса в эксикаторе. Вес полученного таким образом кетоспирта (V) составлял 34—39 г (в разных опытах); он имел т. пл. 154—155,5° и был достаточно чист для последующего гидрирования. Однократная кри-

сталлизация из спирта или бензола дает продукт с постоянной точкой плавления (158°).

К маточнику после отгонки эфира прибавили петролейного эфира и оставили на ночь. На другой день выпали кристаллы в количестве 6—8 г, представляющие в основном 1-этинил-9-метил-1-декалол-7-он (Va) и плавящиеся при 139—142°. Кристаллизация из спирта дает чистый изомер (Va) с т. пл. 144°.

Найдено %: C 75,9; 75,9; H 8,8; 8,9
$C_{13}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 75,7; H 8,8

Маточник после удаления растворителей весил 32—38 г.; его перегонка дала 13—16 г. жидкой смеси кетоспиртов (V) и (Va) с т. кип. 134—136° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,5280. Анализ этой смеси жидких кетоспиртов дал следующие результаты:

Найдено %: C 75,55; 75,5; H 9,15; 8,95
$C_{13}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 75,7; H 8,8

Так же как и чистые кетоспирты (V) и (Va), эта смесь дает обильный белый осадок с аммиачным раствором окиси серебра (проба на ацетиленовый водород).

Исчерпывающее гидрирование кетоспиртов (V) и (Va). 420 мг кетоспирта (V) гидрировали в растворе 5 мл спирта с платиной по Адамсу. Гидрирование началось сразу и закончилось через 7 мин. Поглотилось 100 мл водорода (22°, 760 мм) против 100 мл по теории. Раствор фильтровали и оставили испаряться. Легко растворимый 1-этил-9-метил-1-декалол-6-он (X) был выделен в количестве 50 мг в виде белых кристаллов с т. пл. 127—128°.

Найдено %: C 74,2; 74,0; H 10,7; 10,8
$C_{13}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 74,25; H 10,5

Подобным же образом гидрировали и кетоспирт (Va). Из 1,0 г вещества получено 0,6 г 1-этил-9-метил-1-декалол-7-она (Xa) в виде белых кристаллов с т. пл. 86°.

Найдено %: C 74,2; 74,1; H 10,5; 10,4
$C_{13}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 74,25; H 10,5

При гидрировании 2,1 г жидкой смеси кетоспиртов поглотилось 465 мл водорода (18°, 760 мм) против 460 мл, вычисленных по теории.

Селективное гидрирование 1-этинил-9-метил-1-декалол-6-она (IV) в 1-винил-9-метил-1-декалол-6-он (VI). 12,7 г 1-этинил-9-метил-1-декалол-6-она (V) в 100 мл диоксана гидрировали в присутствии палладия на углекислом кальции до поглощения одного моля водорода (1470 мл; 18°, 760 мм). Раствор фильтровали и отгоняли диоксан в вакууме. Оставшаяся вязкая светложелтая масса очень медленно (через неделю) закристаллизовалась. Для получения диенона (VII) продукт употреблялся без кристаллизации. Чистый 1-винил-9-метил-1-декалол-6-он (VI) плавился при 111-112° (двойная кристаллизация из петролейного эфира). Этот спирт получен в нашей лаборатории раньше [1], но был охарактеризован, как жидкость.

Селективное гидрирование 1-этинил-9-метил-1-декалол-7-она (Va) в 1-винил-9-метил-1-декалол-7-он (VIa). Подобным же образом гидрировали 1-этинил-9-метил-1-декалол-7-он (Va). Кристаллизация здесь наступает сразу после удаления растворителя. Из 27,7 г спирта (Va) удалось выделить 19,6 г кристаллов с т. пл. 113—115°. Чистый спирт (VIa) плавится при 114—115°.

Найдено %: C 75,15; H 10,1
$C_{13}H_{20}O_2$. Вычислено %: C 75,0; H 9,7

Дегидратация 1-винил-9-метил-1-декалол-6-она (VI). 16 г 1-винил-9-метил-1-декалол-6-она, 8 г мелко растертого бисульфата калия и 0,05 г пирогаллола нагревали при 140—145° в течение 30 мин. в вакууме 40—45 мм. Выделилось 1,3 г воды (по теории 1,4 г). Реакционную смесь охладили, экстрагировали эфиром, и после отгонки эфира продукт перегоняли в вакууме. Получено 10 г 1-винил-9-метил-Δ′-окталона-6 (VII) в виде густой бесцветной жидкости с довольно приятным запахом. Выход 67%; т. кип. 114—117° при 3 мм; 100—103° при 1 мм; n_D^{20} 1,5260; d_D^{20} 1,022. Семикарбазон плавится при 174,5—176° (из 80% спирта).

Найдено %: C 68,0; 68,15; H 8,8; 8,8
$C_{14}H_{21}ON_3$. Вычислено %: C 68,0; H 8,6

Дегидратация 1-винил-9-метил-1-декалол-7-она (VIa). Эта дегидратация проводилась, как описано выше. Из 8,6 г 1-винил-9-метил-1-декалол-7-она (VIa) получено 5,9 г 1-винил-9-метил-Δ′-окталона-7 (VIIa). Выход 74%. Густая бесцветная жидкость довольно приятного запаха с т. кип. 94—96° при 0,5 мм; n_D^{20} 1,5270. Семикарбазон плавится при 196—197° (из смеси метанолдиоксана).

Найдено %: C 68,1; H 8,7
$C_{14}H_{21}ON_3$. Вычислено %: C 68,0; H 8,6

Селективное гидрирование жидкой смеси ацетиленовых кетоспиртов (V) и (Va). 7,6 г вещества в 20 мл спирта гидрировали в присутствии палладия на углекислом кальции до поглощения одного моля водорода (840 мл, 18°, 760 мм). Раствор фильтровали, отгоняли спирт в вакууме, а остаток разбавили 5 мл эфира и оставили кристаллизоваться при 0°. Спустя два месяца смесь частично закристаллизовалась. Кристаллы были отжаты под насосом и промыты холодным эфиром. Получено 1,7 г 1-винил-9-метил-1-декалол-7-она (VIa) с т. пл. 114—5°. Проба смешения с предыдущим образцом депрессии не дала.

Дегидратация жидкой смеси виниловых кетоспиртов. Маточник из предыдущего опыта дегидратировали с бисульфатом калия, как описано выше. Получено 2,4 г (40% от теории) смеси диенонов (VII) и (VIIa) с т. кип. 114—119° при 2 мм; n_D^{20} 1,5260.

Конденсация диенона (VII) с малеиновым ангидридом. 0,8 г диенона (VII) смешали с 0,4 г малеинового ангидрида. Немедленно началась реакция с разогреванием, и температура поднялась до 50°. Смесь оставили на 12 час. Кристаллизация не наступала, несмотря на добавление растворителя и охлаждение. Прибавили к смеси 3 мл спирта и 3 мл 20%-ного едкого кали и оставили на два часа. Гомогенный раствор разбавили равным объемом воды, экстрагировали эфиром и подкислили водный раствор концентрированной соляной кислотой (на конго). Выпала светложелтая тянущаяся масса полимера. Водный раствор декантировали и оставили стоять на холоду. Вскоре выпали кристаллы в количестве 0,12 г, которые кристаллизовали из 6 мл 50%-ной уксусной кислоты. Получено 0,10 г мелких белых кристаллов описанной ранее [1] дикарбоновой кислоты (XI) с т. разл. 200—202,5° (быстрое нагревание). Конденсация в ксилоле при 140° дала аналогичные результаты.

Конденсация диенона (VIIa) с малеиновым ангидридом. Таким же путем из 0,6 г диенона (VIIa) получено 0,08 г дикарбоновой кислоты (XIa). Кислота при быстром нагревании плавится с разложением при 203°, но масса становится прозрачной только при 210°.

Найдено %: C 66,3; H 7,3
$C_{17}H_{22}O_5$. Вычислено %: C 66,65; H 7,2

Отщепление ацетилена от 1-этинил-9-метил-1-декалол-6-она (V). 2 г кетоспирта (V), 10 мл толуола и 0,05 г порошкообразного едкого кали на-

гревали при 110° в течение 30 мин. Энергично выделялся ацетилен (проба на реактив Илосвая). Раствор охладили, промыли водой, отогнали растворитель и остаток пробовали перегнать в вакууме. При 180° и 2 мм возогналось только ничтожное количество кристаллов 9-метил-1,6-дикетодекалина (VIII) с т. пл. 60—62°. Проба смешения с заведомым образцом депрессии не дала. В остатке неперегоняющаяся смола. Аналогичные результаты получились при нагревании и с амилатом натрия.

Получение 1-винил-6,9-диметил-Δ′-окталола-6 (XII). К приготовленному обычным путем реактиву Гриньяра из 3 г магния, 13 г бромистого метила и 100 мл абсолютного эфира прибавили в течение 10 мин. при 5—10° раствор 5,0 г диенона (VII) в 20 мл эфира. Раствор кипятили 5 мин., охладили, разлагали вначале льдом, а затем 20%-ной соляной кислотой до исчезновения хлопьев гидроокиси магния. После тщательной экстракции и перегонки получено 4,9 г диенола (XII) в виде густой бесцветной жидкости. Выход 90% от теории; т. кип. 91—94° при 0,5 мм; n_D^{20} 1,5260.

Найдено %: C 81,5; 81,3; H 11,05; 10,9
$C_{14}H_{22}O$. Вычислено %: C 81,5; H 10,75

Получение 1-винил-7,9-диметил-Δ′-окталола-7 (XIIa). Аналогичным путем из 4 г 1-винил-9-метил-Δ′-окталона-7 (VIIa) получено 3,8 г диенола (XIIa) с т. кип. 92—96° при 0,5 мм и n_D^{20} 1,5235. Выход 87%.

Найдено %: C 81,5; H 11,0
$C_{14}H_{22}O$. Вычислено %: C 81,5; H 10,75

Дегидратация 1-винил-6,9-диметил-Δ′-окталола-6 (XII). 4,9 г диенола (XII,) 2,5 г бисульфата калия и 0,05 г пирогаллола нагревали в вакууме 45 мм в течение 15 мин. при 140° (под конец при 150°). После обычной обработки и разгонки получено 2,9 г 1-винил-6,9-диметил-$\Delta^{1,5}$-гексалина (XVII) в виде бесцветной подвижной жидкости с приятным запахом. Выход 66%; т. кип. 70—72° при 1 мм; n_D^{20} 1,5240; d_4^{20} 0,940; найдено MR_D 61.1; вычислено MR_D 61,05.

Найдено %: C 89,0; 89,3; H 10,6; 10,4
$C_{14}H_{20}$. Вычислено %: C 89,3; H 10,7

Дегидратация 1-винил-7,9-диметил-Δ′-окталола-7 (XIIa). Реакция проводилась аналогично предыдущей. Из 3,7 г диенола (XIIa) получено 2,0 г 1-винил-7,9-диметил-$\Delta^{1,6}$-гексалина (XVIIa). Т. кип. 68—70° при 0,5 мм; n_D^{20} 1,5220.

Найдено %: C 88,6; H 10,7
$C_{14}H_{20}$. Вычислено %: C 89,3; H 10,7

Конденсация диенола (XII) с метиловым эфиром малеиновой кислоты. 5,8 г диенола (XII) и 15 г метилового эфира малеиновой кислоты (т. кип. 84° при 10 мм: n_D^{20} 1,4418) нагревали при 100° в течение 6 час. Избыток эфира отогнали при 1 мм на водяной бане (12,5 г). Остаток нагревали с 2,5 г мелко растертого бисульфата калия и 0.05 г пирогаллола при 160—170 в течение 15 мин. в вакууме 25 мм. После обычной обработки продукт перегоняли в вакууме.

Фр. I, т. кип. 77—84° при 1 мм; 1,2 г; n_D^{20} 1,5235
Фр. II, т. кип. 84—165° при 1 мм; 0,2 г
Фр. III; т. кип. 165—170° при 1 мм; 4,3 г; n_D^{20} 1,5200
Остаток 1,5 г

Фракция (III) представляет собой эфир дикарбоновой кислоты (XIV). Густая глицеринообразная жидкость без запаха.

Найдено %: C 72,9; H 8.5
$C_{20}H_{28}O_4$. Вычислено %: C 72,3; H 8,5

Фракцию (III) растворили в 10 мл спирта, прибавили 4 мл 40%-ного едкого натра и нагревали при 80—85° в течение 3 час. Раствор охладили, прибавили 10 мл воды, экстрагировали эфиром и водный слой при охлаждении вылили в 10 мл 20%-ной соляной кислоты. Вначале выделилось масло, которое вскоре затвердело в мелкий порошок. Прибавление 5 мл эфира ускорило этот процесс. Кристаллы отсосали и промыли несколько раз эфиром и водой. Получено 2,6 г кислоты (XV) в виде белого порошка, не плавящегося при 200°. Анализ дал пониженное содержание углерода.

Конденсация диенола (XIIа) с метиловым эфиром малеиновой кислоты. Конденсация проводилась аналогично предыдущей. Из 3,7 г диенола (XIIа) получено 2,6 г эфира (XIVа). При омылении получена вязкая масса, которую закристаллизовать не удалось.

Дегидрирование кислоты (XV). 2,1 г кислоты (XV), 12 г сухого бензола и 1 г 10%-ного палладированного угля нагревали во вращающемся автоклаве в атмосфере азота при 370° в течение 11 час. Реакция все же не прошла полностью, так как после фильтрования, промывки бензольного раствора щелочью и отгонки растворителя осталось всего 0,4 г светлокоричневой жидкости. Через сутки она частично закристаллизовалась. Кристаллы после охлаждения были офильтрованы и промыты небольшим количеством смеси петролейного эфира с бензолом (10 : 1). Получено 50 мг 2-метилфенантрена (XVI) в виде белых мелких кристаллов с т. пл. 57—58,5°.

Найдено %: C 93,4; H 6,35
$C_{15}H_{14}$. Вычислено %: C 93,7; H 6,3

Пикрат — светлокоричневые иголочки с т. пл. 115—117° (из метанола).
Дегидрирование кислоты (XVа), выделенной в нечистом виде (вязкая масса), не дало ясных результатов; кристаллического углеводорода получить не удалось.

Конденсация 1-винил-6,9-диметил-$\Delta^{1,5}$-гексалина (XVII) с Δ'-циклогексеноном. 1,2 г триена (XVII) и 3,1 г свежеперегнанного Δ' циклогексенона (т. кип. 63° при 22 мм; n_D^{20} 1,4870) нагревали в запаянной ампуле при 200° в атмосфере углекислоты в течение 4 час. Разгонка дала следующие результаты:

Фр. I, т. кип. 50—60°	при 10 мм;	1,6 г
Фр. II, т. кип. 40—150°	при 1 мм;	1,0 г
Фр. III, т. кип. 150—155°	при 1 мм;	0,5 г
Остаток		0,7 г

Фракция (III) представляет собой в основном кетон (XVIII), загрязненный продуктами самоконденсации циклогексенона, на что указывает пониженное содержание углерода при анализе. Без очистки он был подвергнут дальнейшим превращениям.

Конденсация 1-винил-7,9-диметил-$\Delta^{1,2}$-гексалина (XVIIа) с Δ^1-циклогексеноном. Конденсация проводилась аналогично предыдущей. Из 2,2 г триена получено 1,2 г сырого кетона (XVIIIа) с т. кип. 145—155° при 1 мм. Без очистки он был подвергнут дальнейшим превращениям.

Восстановление по Кижнеру кетона (XVIII) и дегидрирование образовавшегося углеводорода (XIX). 0,5 г сырого кетона (XVIII) смешали с 3 мл диэтиленгликоля, прибавили 0,4 мл гидразингидрата и нагревали 5 мин. Смесь перенесли в колбу Фаворского на шлифах, прибавили раствор 0,4 г натрия в 10 мл диэтиленгликоля и нагревали мутный раствор в слабом токе азота при 200—205° в течение 10 час. и при 220° в течение 3 час. При этом отогналось небольшое количество дестиллата. Реакционную смесь разбавили двойным объемом воды, экстрагировали эфиром и эфирные растворы дважды промывали 10%-ной соляной кислотой и водой. Сушили сульфатом магния, отгоняли эфир и остаток упарили в вакууме на водяной бане. Получено 0,4 г светлокоричневой густой жидкости,

представляющей нечистый углеводород (XIX). Его без очистки подвергли дегидрированию следующим образом.

Углеводород (XIX) растворили в 14 мл бензола, прибавили 0,3 г 10%-ного палладированного угля и нагревали во вращающемся автоклаве в атмосфере азота при 350° в течение 6 час. После фильтрования отогнали бензол в вакууме, причем остаток частично закристаллизовался. Кристаллы отсосали и четыре раза промыли петролейным эфиром. Получено 14 мг 2-метилхризена в виде белых пластинок с т. пл. 222—223°. Пикрат — светлооранжевые иглы с т. пл. 145,5—146°.

Найдено %: С 94,45; 94,1; Н 6,0; 6,1
$C_{19}H_{14}$. Вычислено %: С 94,2; Н 5,8

Восстановление, по Кижнеру, кетона (XVIIIa) и дегидрирование образовавшегося углеводорода (XIXa). Проводилось аналогично предыдущему, но сырой углеводород (XIXa) перегонялся. Из 1,2 г сырого кетона (XVIIIa) получено 0,45 г углеводорода (XIXa) с т. кип. 126—130° при 0,5 мм; его растворили в 10 мл бензола, прибавили 0,3 палладия на угле (10% Pd) и нагревали во вращающемся автоклаве в атмосфере азота 3 часа при 320° и $3^1/_2$ часа при 350°. Раствор фильтровали, отгоняли бензол, остаток растворили в 2 мл петролейного эфира и охладили до —15°. Выпали кристаллы, которые через два часа отсосали и промыли холодным петролейным эфиром. Получено 15 мг 3-метилхризена с т. пл. 166—169°. Пикрат — оранжевые иглы с т. пл. 160—161°.

ВЫВОДЫ

1. Детально исследованы условия конденсации 1-метил-Δ'-циклогексен-6-она (II) с 2-метокси-1,3-бутадиеном (I).

2. Показано, что эта конденсация идет в двух направлениях с образованием 9-метил-6-метокси-Δ^6-окталона (III) и 9-метил-7-метокси-Δ^6-окталона (IIIa), в отношении примерно 5:1. Выход продуктов конденсации повышен с 25 до 45—50%.

3. Подробно изучена конденсация метоксиокталонов (III) и (IIIa) с ацетиленидами щелочных металлов в жидком аммиаке. При этом получены с выходом 50—55% ацетиленовые кетоспирты (V) и (Va), которые селективным гидрированием с Pd-катализатором превращены в виниловые кетоспирты (VI) и (VIa), а последние дегидратированием бисульфатом калия — в диеноны (VII) и (VIIa). Строение этих диенонов и связанных с ними соединений было строго доказано превращением их в известные метилхризены (XX) и (XXa), а также превращением диенона (VII) в известный 2-метилфенантрен.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
29.IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и Л. Д. Бергельсон, ЖОХ 20, 648 (1950).
2. H. Dikstra, J. Am. Chem. Soc. 57, 2255 (1935).
3. W. Bachmann и др., J. Org. Chem. 13, 208 (1948).
4. R. Haworth, J. Chem. Soc. 1132 (1932).
5. W. Bachmann a. W. Struwe, J. Org. Chem. 4. 460 (1939).
6. W. Bachmann a. W. Struwe, J. Org. Chem. 5. 416 (1940).
7. O. Aschan, Ann. 461, 9 (1928); T. Wagner-Jauregg, Ann. 488, 176 (1931).
8. K. Alder a. W. Fogt, Ann. 564, 120 (1949).
9. A. Cope a. W. Schmitz, J. Am. Chem. Soc. 72, 3056 (1950).
10. C. Marvel a. O. Brace, J. Am. Chem. Soc. 71, 37 (1949).
11. K. Alder a. J. Heidn, Ann. 570, 201 (1950).
12. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова и Л. Д. Бергельсон, Изв. АН СССР, ОХН 511 (1948).
13. А. А. Петров, ЖОХ 11, 661 (1941); H. Fisselmann, Ber. 75, 881 (1942).
14. J. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc. 56, 1786 (1934).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 1

М. А. ПОПОВ, Н. И. ШУЙКИН и О. Л. БАРАНОВСКАЯ

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АМИНИРОВАНИЕ КЕТОНОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

В предыдущей работе [1] нами было показано, что ацетон и циклогексанон при восстановительном аминировании над платинированным силикагелем дают соответствующие первичные амины с хорошими выходами. Это обстоятельство побудило нас продолжить исследование по восстановительному аминированию других кетонов для выяснения влияния на выход аминов числа углеродных атомов в молекулах кетонов с одинаковыми и различными радикалами. В связи с этим в настоящей работе исследовано восстановительное аминирование в присутствии платинированного силикагеля диэтилкетона, дипропилкетона, метилэтилкетона, метилгексилкетона и циклопентанона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах пары кетона вместе с избытком аммиака и водорода пропускались через кварцевую трубку, содержащую 80 мл платинированного силикагеля и помещенную в электрическую печь, снабженную терморегулятором. Продукты реакции поступали в приемник, охлаждаемый снегом с солью. Продолжительность каждого опыта составляла 30 мин. Свойства взятых для исследования кетонов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства кетонов, взятых для исследования

Кетоны	Наши препараты				Литературные данные			Литературные ссылки
	т. кип. в °C	давление в мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	т. кип. в °C (испр.)	удельный вес	коэффициент рефракции	
Диэтилкетон	101	758	0,8149	1,3921	101,08	$d_4^{19,1}$ 0,8159	$n_D^{19,1}$ 1,39265	[2 и 3]
Дипропилкетон	143	759	0,8203	1,4064	143,52	$d_4^{21,7}$ 0,8160	n_D^{21} 1,4047	[2 и 3]
Метилэтилкетон	77—78	756	0,8087	1,3774	78,6	d_4^{20} 0,8054	$n_D^{15,9}$ 1,3807	[4 и 5]
Метилгексилкетон	171	752	0,8193	1,4158	172,92	d_4^{20} 0,8185	n_D^{20} 1,41613	[2 и 6]
Циклопентанон	128—129	748	0,9484	1,4363	129	d_4^{20} 0,9480	n_D^{20} 1,4366	[7]

В собранных конденсатах после их просушивания твердым едким кали определялось общее содержание аминного азота по методу Франсуа [8].

Сведения об условиях опытов и полученные результаты восстановительного аминирования указанных кетонов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Восстановительное аминирование кетонов

№ опыта	Температура в °С	Взято в реакцию			Получено конденсата в г		Содержание аминного азота в %	Процентное содержание амина в конденсате
		кетона в г	аммиака в г	водорода в л	сырого	после сушки		
				Диэтилкетон				
1	140	6,5	3,7	3,8	6,0	5,9	4,53	28,1
2	170	6,5	3,7	3,8	6,5	6,2	5,31	32,9
3	200	6,5	3,7	3,8	7,9	7,7	4,34	26,9
4	230	6,5	3,7	3,8	7,2	6,5	4,10	25,4
5	260	6,5	3,7	3,8	7,3	6,1	5,49	34,0
6	290	6,5	3,7	3,8	7,8	6,1	3,22	20,0
				Дипропилкетон				
7	170	6,6	3,0	3,7	5,0	4,9	3,76	30,8
8	200	6,6	3,0	3,7	5,8	5,7	5,05	41,4
9	230	6,6	3,0	3,7	6,9	6,8	4,11	33,7
10	260	6,6	3,0	3,7	7,4	6,5	2,96	24,3
				Метилэтилкетон				
11	150	6,4	4,5	3,5	6,2	4,2	2,47	12,8
12	170	6,4	4,2	3,5	6,6	6,0	3,38	17,6
13	200	6,4	4,3	3,5	6,5	6,0	4,19	21,7
14	230	6,4	4,5	3,5	6,7	6,2	3,85	20,0
15	260	6,4	4,5	3,5	6,6	6,0	2,98	15,5
16	290	6,4	4,5	3,5	6,6	5,8	2,87	14,9
17	320	6,4	4,5	3,5	6,7	5,9	2,79	14,5
18—1	200	6,4	4,5	3,5	6,2	5,8	4,40	22,9
18—3	200	6,5	4,5	3,5	6,5	6,0	4,29	22,3
18—5	200	6,5	4,5	3,5	6,5	6,0	3,79	19,7
18—7	200	6,5	4,5	3,5	6,5	6,1	3,29	17,1
18—9	200	6,5	4,5	3,5	6,4	6,0	3,28	17,1
				Метилгексилкетон				
19	200	6,6	2,0	2,5	6,6	6,0	1,83	16,8
20	230	6,6	2,0	2,5	6,6	6,1	1,73	16,1
21	260	6,6	2,0	2,5	8,1	7,0	1,56	14,3
22	290	6,6	2,0	2,5	8,1	7,0	1,17	10,8
23	320	6,6	2,0	2,5	7,3	6,2	1,16	10,7
24	200	6,6	2,0	2,5	6,0	5,5	0,96	8,8
				Циклопентанон				
25	150	7,6	4,2	3,2	3,0	1,0	1,63	9,9
26	170	7,6	4,2	3,2	3,8	1,2	1,85	11,3
27	200	7,6	4,2	3,2	4,5	2,3	1,29	7,9
28	230	8,1	4,5	3,2	3,4	1,7	1,62	9,9
29	260	7,9	4,2	3,2	5,0	3,4	1,41	8,6
30	290	7,9	4,5	3,2	6,1	4,0	0,70	4,3
31	320	7,6	4,2	3,2	8,2	6,1	0,42	2,6

Опыт № 18 аминирования метилэтилкетона при 200° проведен в течение 4,5 час. для выяснения продолжительности работы катализатора. Конденсат собирался отдельно через каждые 30 мин. Анализы на содержание всего аминного азота проведены для 1-, 3-, 5-, 7- и 9-й порций конденсата. С этой же целью проведены опыты при 200° и с метилгексилкетоном. Один из них (опыт № 19) проведен со свежим катализатором и один (опыт № 24) — с бывшим в употреблении, нерегенерированным катализатором.

Как показали опыты, при аминировании циклопентанона катализатор быстро покрывается смолой в такой степени, что кусочки его склеиваются между собой. Поэтому в данном случае для удаления большей части смолы после каждого опыта катализатор подвергался экстрагированию эфиром, после чего производилась его регенерация путем прокаливания и продувания воздухом.

Конденсаты опытов аминирования метилэтилкетона, диэтилкетона и дипропилкетона, как содержавшие значительные количества аминного азота, были исследованы для выделения составных частей и их характеристики. С этой целью конденсат, полученный при аминировании соответствующего кетона, подкислялся разбавленной соляной кислотой до кислой реакции. При этом жидкость разделялась на два слоя. Верхний слой содержал непрореагировавший кетон. В нижнем слое находились амины в виде хорошо растворимых в воде солянокислых солей с примесью небольшого количества кетона. Последний отгонялся и присоединялся к кетонному слою. Не вступивший в реакцию выделенный кетон после просушивания подвергался перегонке. Водный раствор солянокислых солей аминов выпаривался до небольшого объема, после чего сюда добавлялась в избытке твердая щелочь. Выделившийся амин просушивался едким кали и отгонялся.

Из 22,0 г соединенного конденсата, полученного при восстановительном аминировании диэтилкетона и содержавшего 4,51% аминного азота, было выделено 13,0 г не вошедшего в реакцию кетона и 4,7 г амина. Выделенный кетон имел т. кип. 100° при 758 мм; d_4^{20} 0,8148 и n_D^{20} 1,3922; он остался, следовательно, достаточно чистым. Полученный амин имел т. кип. 86° при 746 мм; d_4^{20} 0,7479 и n_D^{20} 1,4063. Анализ его показал:

Найдено %: C 68,90; H 15,09; N 16,27
$C_5H_{13}N$. Вычислено %: C 68,89; H 15,04; N 16,07

Таким образом, полученный амин по своим свойствам и составу близок к 3-аминопентану, для которого в литературе приводятся т. кип. 90—91° и $d^{17,5}$ 0,7478 [9].

Из 15,2 г конденсата восстановительного аминирования дипропилкетона, содержавшего 4,15% аминного азота, было выделено 8,0 г не вошедшего в реакцию кетона и 4,5 г амина. Выделенный кетон имел т. кип. 143° при 758 мм; d_4^{20} 0,8205 и n_D^{20} 1,4062; эти свойства соответствуют исходному дипропилкетону. Полученный амин кипел в пределах 138—140° при 756 мм и имел d_4^{20} 0,7657 и n_D^{20} 1,4178.

Найдено %: C 72,98; H 14,59; N 12,18
$C_7H_{17}N$. Вычислено %: C 72,95; H 14,89; N 12,16

По своим свойствам и данным анализа полученный амин соответствует 4-аминогептану, для которого в литературе [10] даются: т. кип. 140—141° при 745 мм и d_0^{20} 0,7671.

Из 52,1 г соединенного конденсата, полученного восстановительным аминированием метилэтилкетона и содержавшего 3,56% аминного азота, было выделено 31,5 г не вступившего в реакцию кетона и 8 г амина. Выделенный кетон имел т. кип. 77—79° при 746 мм; d_4^{20} 0,8084 и n_D^{20} 1,3766, что соответствует исходному метилэтилкетону. Полученный амин имел т. кип. 61—63° при 750 мм; d_4^{20} 0,7155 и n_D^{20} 1,3948.

Найдено %: C 65,56; H 15,19; N 19,08
$C_4H_{11}N$. Вычислено %: C 65,67; H 15,17; N 19,16

По своим свойствам и составу синтезированный амин весьма близок к 2-аминобутану, который по литературным данным, имеет т. кип. 63° при 760 мм [11]; d^{20} 0,718 [9] и $n_D^{16,7}$ 1,3950 [12].

Выход каждого из этих трех аминов, считая на вошедший в реакцию кетон, составляет: для 3-аминопентана 51,6%, для 4-аминогептана 64,2% и для 2-аминобутана 46,3% от теории. Отметим для сравнения, что при восстановительном аминировании ацетона (1) при 240° в конденсате было найдено 9% аминного азота, что соответствует содержанию 38% изопропиламина, а в опытах с циклогексаноном (1) в конденсате содержалось 12,7% аминного азота или 89,6% циклогексиламина.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выполненные опыты показывают, что при восстановительном аминировании кетонов над платинированным силикагелем при температурах, лежащих в широком интервале 140—320°, образуются соответствующие первичные амины. Протекающие при этом реакции можно выразить следующей схемой:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R' + NH_3 \rightarrow R-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-R' + H_2O$$

$$R-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-R' + H_2 \rightarrow R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-R'$$

Оптимальная температура реакции лежит в интервале 170—240°. Для ацетона она близка к 240°, для метилэтилкетона и для дипропилкетона — к 200°, для диэтилкетона — к 170°. Повышение температуры сверх 240° ведет к уменьшению количества конденсата, к образованию смолистых продуктов, вследствие чего активность катализатора быстро падает. Что касается продолжительности работы катализатора, то опыты восстановительного аминирования ацетона и метилэтилкетона показали, что платинированный силикагель не теряет своей активности по крайней мере в течение 4,5 час. и может быть легко регенерирован нагреванием в струе воздуха.

Строение кетона и длина его углеродной цепи оказывает существенное влияние на выход аминов. Примененные для опытов кетоны можно разделить на три группы: алифатические кетоны с одинаковыми радикалами, алифатические кетоны с различными радикалами и кетоны алициклического ряда. Кетоны первой группы (ацетон, диэтилкетон, дипропилкетон) легко аминируются и дают наибольший выход соответствующего амина. В опытах с этими кетонами содержание аминов в конденсатах достигает 34—41,4%.

Кетоны второй группы (метилэтилкетон, метилгексилкетон) дают меньшие выходы аминов, чем кетоны первой группы. Содержание аминов в конденсатах достигает 16,1—21,7%. На примере опытов с метилгексилкетоном видно, что значительное увеличение числа углеродных атомов в одном из радикалов кетона по сравнению с другим приводит к значительному снижению выхода аминов.

Что касается алициклических кетонов, то опыты показали, что в этом ряду выход аминов, повидимому, зависит от устойчивости кетона в принятых условиях. Циклогексанон, не осмоляющийся в условиях восстановительного аминирования, дает высокий выход циклогексиламина. Циклопентанон, легко вступающий в реакцию автоконденсации в условиях аминирования, дает катализаты с низким содержанием циклопентиламина, не превышающим 11,3%.

ВЫВОДЫ

1. Восстановительное аминирование кетонов над платинированным силикагелем дает только первичные амины.

2. Оптимальная температура реакции лежит в интервале 170—240°.

3. Кетоны алифатического ряда с одинаковыми радикалами дают бо́льшие выходы аминов, чем кетоны с различными радикалами.

4. Равное увеличение числа углеродных атомов в каждом из одинаковых радикалов кетона не приводит к снижению выхода аминов.

5. Увеличение числа углеродных атомов только в одном радикале кетона уменьшает выход аминов. Это уменьшение выхода аминов тем значительнее, чем больше разница в числе атомов углерода в радикалах кетона.

6. Циклопентанон при восстановительном аминировании дает незначительные выходы амина вследствие идущих в этих условиях реакций глубокой конденсации и процессов осмоления.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
3.IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Попов и Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 140 (1951).
2. В. Лугинин, Ann. Chim. Phys. (7), 13, 330 (1898).
3. J. W. Brühl, J. prakt. Chem. (2), 50, 140 (1894).
4. Th. M. Lowry, J. Chem. Soc. 105, 92 (1914).
5. F. Eisenlohr, Z. phys. Chem. 75, 588 (1911).
6. J. W. Brühl, Lieb. Ann. 203, 29 (1880).
7. O. Wallach, Lieb. Ann. 353, 331 (1907).
8. M. François, C. r. 144, 859 (1907).
9. Н. А. Меншуткин, ЖРФ-ХО 29, 444, 456 (1897).
10. Н. М. Кижнер, ЖРФ-ХО 31, 874 (1899).
11. A. Mailhe, C. r. 141, 114 (1905).
12. J. W. Brühl, Z. phys. Chem. 16, 214 (1895).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 1

Н. И. ШУЙКИН, Х. М. МИНАЧЕВ и Л. М. ФЕОФАНОВА

ГИДРИРУЮЩАЯ И ДЕГИДРИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА РАЗЛИЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ

Благодаря работам Зелинского с сотрудниками никелевые катализаторы на различных носителях (окись алюминия, силикагель, активированный уголь) нашли обширное применение в практике гидро- и дегидрогенизационного катализа. Однако следует отметить, что обычно никелевые катализаторы на носителях приготовлялись с относительно высоким содержанием никеля — до 50% [1]. При столь большом содержании никеля на носителях углеводороды в условиях дегидрогенизации при температурах 300° и выше подвергаются значительному разрушению. Так, одним из нас [2] было показано, что при пропускании метилциклогексана при 330° в контакте с Ni/Al_2O_3-катализатором, содержащим 50% никеля, выходящий газ состоял из 57,1% водорода и 42,1% метана; при 400° циклогексан претерпевал полный распад до метана и водорода.

Гавердовская [3] наблюдала, что никелевый катализатор, содержащий 47% никеля на силикагеле, уже при 300° расщепляет до 20% циклогексана. Кроме того, следует отметить, что никелевые катализаторы с большим содержанием никеля (порядка 50%) в условиях дегидрогенизации углеводородных смесей гораздо быстрее теряют свою активность, чем катализаторы с меньшим содержанием активного никеля.

В одной из наших работ [4] было показано, что никелевые катализаторы, приготовленные пропитыванием активированного угля раствором азотнокислого никеля, содержавшие от 4 до 0,5% никеля, весьма эффективно гидрируют бензольное кольцо. Эти же катализаторы обладали также и способностью дегидрировать шестичленное кольцо. Однако активность их при проведении реакции дегидрогенизации далеко отстояла от оптимума, так как данный метод приготовления обеспечивает получение лишь высокоактивных катализаторов гидрогенизации. В настоящей работе мы решили изучить гидро- и дегидрогенизационную способность никелевых катализаторов, содержащих от 12 до 20% никеля на различных носителях.

В отношении активности и устойчивости никелевых катализаторов, приготовленных на различных носителях, в литературе данных почти нет, если не считать упомянутую работу Гавердовской [3]. Автор в своей работе пытался выяснить вопрос о влиянии носителя на активность никелевого катализатора. С этой целью была приготовлена серия катализаторов, состоящих из никеля, осажденного на Al_2O_3, SiO_2, асбесте, активированном угле, Cr_2O_3 и ZnO. Наиболее активными, при проведении дегидрогенизации гексаметиленового цикла, оказались первые два катализатора, а наименее активными — никель на ZnO и никель на активированном угле. Установить зависимость дегидрирующей способности никелевого катализатора от химической природы носителя автору в данной работе не удалось, так как при получении перечисленных катализаторов использовались различные способы их приготовления. Кроме того, катализаторы, приготовленные и исследованные Гавердовской, резко отличались по содержанию в них никеля, которое колебалось от 4,3 до 47,1%.

Проведенное нами исследование свойств никелевых катализаторов, осажденных на Al_2O_3, ZnO, Cr_2O_3, MgO и Fe_2O_3, показало, что наибольшей дегидрирующей активностью обладает никель на Al_2O_3 и ZnO, наименьшей — никель, осажденный на окиси железа. Катализаторы, осажденные на Al_2O_3 и ZnO и содержавшие 11—19% никеля, при 300° на 80—90% дегидрировали циклогексан; в тех же условиях никель на окиси железа дегидрировал циклогексан всего на 10%. Глубина превращения циклогексана над тем же катализатором составляла при 400° 80%. Все изученные катализаторы, за исключением Ni/Fe_2O_3, обладали высокой гидрирующей способностью, сохраняя ее весьма длительное время.

При восстановлении катализаторов наблюдалось весьма интересное явление. В одинаковых условиях восстановления водородом (температура, время, количество водорода) наиболее легко восстанавливалась закись никеля до никеля в катализаторах NiO/ZnO и NiO/Fe_2O_3; наиболее трудно восстанавливалась закись никеля в смеси с MgO. Этот факт, повидимому, объясняется образованием прочных соединений трудно восстанавливаемой закиси никеля с соответствующими окисями металлов, взятыми в качестве носителей. Аналогичный факт был отмечен в работе Хилла и Сельвуда [5]. Авторам не удалось восстановить NiO/MgO и NiO/TiO_2 до Ni/MgO и Ni/TiO_2. Причину свой неудачи они объясняют склонностью ионов никеля вклиниваться в решетку носителя.

Из приведенного краткого обзора и из результатов наших опытов следует, что для получения активных и стабильных никелевых катализаторов требуется приготовление их со сравнительно небольшим содержанием никеля (15—20%), а в качестве носителей применение ZnO и Al_2O_3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов. Все изученные катализаторы готовились совместным осаждением молярных растворов азотнокислых солей соответствующих металлов 30%-ным раствором едкого натра. Образующиеся при этом гидроокиси отмывались чистой водопроводной водой от ионов NO_3', фильтровались, высушивались при 120—130°, растирались в порошок и таблетировались при помощи специального пресса в цилиндрики диаметром 3—4 мм, длиной 5—6 мм.

Методика проведения опытов. Опыты гидро- и дегидрогенизации углеводородов проводились в обычной аппаратуре проточного типа, описанной ранее [6]. Объем восстановленного катализатора во всех опытах составлял 50 мл. Восстановление катализатора проводилось в токе электролитического водорода при постепенном повышении температуры до 350—360°. В процессе восстановления учитывались время и количество израсходованного водорода. Содержание никеля в катализаторах определялось осаждением диметилглиоксимом после растворения его в азотной кислоте, усреднения полученного раствора и добавления водного аммиака до слабо щелочной реакции.

Скорость пропускания паров циклогексана составляла 0,3 л/л катализатора в час, бензола — 0,06 л/л катализатора в час. Анализ выходящего газа производился в аппарате Орса — Лунге. Глубина превращения циклогексана в бензол, а последнего в циклогексан определялась рефрактометрически [7].

Свойства исходных веществ. Циклогексан, которым мы пользовались для проведения опытов, обладал следующими свойствами: т. кип. 80° при 760 мл, n_D^{20} 1,4264 и d_4^{20} 0,7780. Бензол (без тиофена) имел: т. кип. 80,0° при 754 мм, n_D^{20} 1,5005 и d_4^{20} 0,8782.

Активность и устойчивость изученных никелевых катализаторов при проведении реакции гидро- и дегидрогенизации. Нчальная дегидрирующая и гидрирующая активность исследованных каталаизаторов представлена в табл. 1. Из рассмотрения данных этой таблицы видно, что никеле-

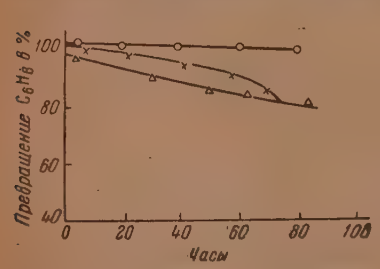
вые катализаторы, осажденные на Al_2O_3 и ZnO, обладают высокой дегидрирующей способностью. Катализаторы на Cr_2O_3 и MgO обладают пониженной активностью; никель на Fe_2O_3 практически непригоден как катализатор дегидрогенизации. Все изученные образцы, за исключением Ni/Fe_2O_3, нацело гидрируют бензол в циклогексан уже при однократном пропускании при 160—170°.

Таблица 1

Начальная гидрирующая и дегидрирующая активность никелевых катализаторов на различных носителях

№ катализатора	Состав катализатора в %	Циклогексан		Бензол	
		n_D^{20} катализата	доля превращения в %	n_D^{20} катализата	доля превращения в %
1	14,4 Ni + 85,6 Al_2O_3	1,4758	74	1,4265	100
2	11,3 Ni + 88,7 ZnO	1,4790	78	1,4265	100
3	12,6 Ni + 87,4 Cr_2O_3	1,4570	51	1,4320	89,2
4	16,2 Ni + 83,8 MgO	1,4530	45	1,4265	100
5	16,9 Ni + 83,1 Fe_2O_3	1,4320	11	1,4950	5,5
6	19,5 Ni + 80,5 Al_2O_3	1,4870	87	1,4264	100
7	18,1 Ni + 81,9 ZnO	1,4830	82	1,4268	100
8	17,0 Ni + 83,0 Cr_2O_3	1,4725	70	1,4265	100
9	22,0 Ni + 78,0 MgO	1,4670	63	1,4260	100
10	21,1 Ni + 78,9 Fe_2O_3	1,4352	16	1,4948	5,8

С целью выяснения стабильности катализаторов при длительной работе после определения их начальной активности, над ними, в принятых условиях, пропускался циклогексан, а затем бензол. Изменение гидрирующих и дегидрирующих свойств изученных катализаторов представлено на фиг. 1, 2А и 2Б. Как видно из фиг. 1, гидрирующая способность Ni/Al_2O_3-катализатора в течение 80 час. совершенно не изменилась. За тот же промежуток времени активность Ni/ZnO- и Ni/Cr_2O_3-катализаторов упала соответственно на 18—20% по сравнению с начальной. Глубина дегидрогенизации циклогексана со временем снижается постепенно и медленно.

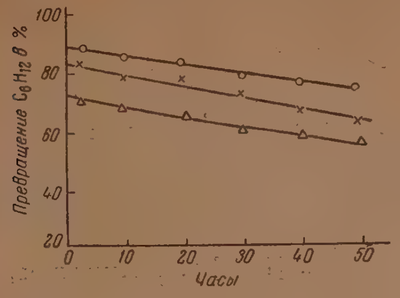


Фиг. 1. Изменение гидрирующих свойств катализаторов со временем; ○ — 19,5% Ni + 80,5% Al_2O_3; × — 18,1% Ni + 81,9% ZnO; Δ — 17,0% Ni + 83,0% Cr_2O_3

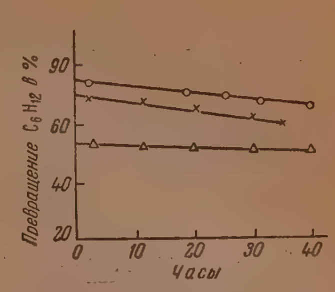
Относительно высокая устойчивость изученных нами катализаторов при проведении реакций гидро- и дегидрогенизации, повидимому, объясняется сравнительно небольшой концентрацией мелкодисперсного никеля на высокоразвитой поверхности носителей. В этом случае активный никель распределяется на носителе таким образом, что его расщепляющая способность значительно ослабляется в сравнении с таковой у высококонцентрированных форм никелевых катализаторов, описанных в цитированных работах [1, 3].

Специально поставленные опыты показали, что изученные нами катализаторы, вплоть до 350°, не вызывают метанного расщепления циклогексана; расщепляющее действие таких катализаторов становится заметным только при температурах выше 350°. Полученные опытные данные представлены в табл. 2. Как видно из данных этой таблицы, только при 375° и выше изученные катализаторы проявляют заметное расщепляющее

действие на углеводороды. Судя по количеству образующихся предельных газообразных углеводородов, носитель оказывает также определенное влияние на глубину распада циклогексана.



Фиг. 2 А. Изменение дегидрирующих свойств катализаторов со временем: ○ — 19,5% Ni + 80,5% Al_2O_3; × — 18,1% Ni + 81,9% ZnO; Δ — 17,0% Ni + 83,0% Cr_2O_3



Фиг. 2 Б. Изменение дегидрирующих свойств катализаторов со временем: ○ — 14,4% Ni + + 85,6% Al_2O_3; × — 11,3% Ni + + 88,7% ZnO; Δ — 12,6% Ni + + 87,4 Cr_2O_3

Таблица 2

Влияние температуры на распад циклогексана в присутствии никелевых катализаторов на различных носителях

Температура опыта в °C	Состав катализатора в %					
	19,5 Ni + 80,5 Al_2O_3		18,1 Ni + 81,9 ZnO		17,0 Ni + 83,0 Cr_2O_3	
	H_2 в %	предельные углеводороды в %	H_2 в %	предельные углеводороды в %	H_2 в %	предельные углеводороды в %
300	100	0	100	0	100	0
325	100	0	100	0	100	0
350	100	0	100	0	100	0
375	89	11	85,1	14,9	81,1	18,9
400	—	—	—	—	78	22,0

ВЫВОДЫ

1. Изучена гидрирующая и дегидрирующая способность ряда никелевых катализаторов в зависимости от содержания мелкодисперсного никеля в катализаторе и от природы носителя.

2. Показано, что наиболее активные никелевые катализаторы получаются в случае применения в качестве носителей Al_2O_3, ZnO и Cr_2O_3; никель, отложенный на окиси железа, не пригоден в качестве катализатора гидро- и дегидрогенизации.

3. Установлено, что катализаторы на носителях с содержанием никеля до 20% не вызывают расщепления циклогексана до 350°.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
4.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, Ber. 57, 667 (1924); Н. И. Шуйкин, ЖФХ 5, 707 (1934); Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов, Изв АН СССР, № 6, 193 (1923).
2. Н. И. Шуйкин, ЖОХ 7, 1015 (1937).
3. М. В. Гавердовская, ЖХП 12, 497 (1935).
4. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, И. Д. Рождественская, ДАН 72, 911 (1950).
5. F. N. Hill, P. W. Selwood, J. Am. Chem. Soc. 71, 2522 (1949).
6. Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, ДАН 72, 61 (1950).
7. Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов, ЖРХО 58, 1309 (1926).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1953, № 1

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Н. А. ГЕРШТЕЙН и З. С. ВОЛКОВА

К ПРЕВРАЩЕНИЯМ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

СООБЩЕНИЕ VIII. К ПРЕВРАЩЕНИЯМ АЦЕТАЛЕЙ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

В наших ранее опубликованных работах [1—3] уже отмечалось, что смешанные ацетали типа $CH_3CH\begin{smallmatrix}OR\\OR'\end{smallmatrix}$ претерпевают частичное диспропорционирование при перегонке их:

$$2CH_3CH\begin{smallmatrix}OR\\OR'\end{smallmatrix} \rightleftarrows CH_3CH(OR)_2 + CH_3CH(OR')_2.$$

Ацетали этиленгликоля особенно чувствительны к подобным превращениям. Попытки получения оксиацеталей прямым присоединением спиртов к моновиниловому эфиру этиленгликоля не увенчались успехом, вследствие большой скорости реакции циклизации винилового эфира под влиянием как температуры, так и кислых катализаторов.

$CH_2{=}CH{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$ $\xrightarrow{+\,HOCH_2CH_2OH;\ +\,HOCH_2CH_2Cl;\ +\,ROH;\ +\,HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH;\ и\ при\ нагревании}$ $CH_3CH\begin{smallmatrix}OCH_2\\ |\\ OCH_2\end{smallmatrix}$

Больше того, полученный иным путем [4] этил-β-оксиэтилацеталь также отличается большой неустойчивостью и весьма склонен к превращениям с образованием того же циклического ацеталя этиленгликоля:

$CH_3CH\begin{smallmatrix}OC_2H_5\\OCH_2CH_2OH\end{smallmatrix}$:

- $\xrightarrow{при\ нагревании}$ $CH_3CH\begin{smallmatrix}OCH_2\\ |\\ OCH_2\end{smallmatrix}$ $+ C_2H_5OH$
- $\xrightarrow{+\,HOCH_2CH_2OH}$ " $+ C_2H_5OH + HOCH_2CH_2OH$
- $\xrightarrow{+\,HOCH_2CH_2Cl}$ " $+ C_2H_5OH + HOCH_2CH_2Cl$
- $\xrightarrow{под\ влиянием\ (H^+)}$ " $+ C_2H_5OH$

Даже диэтиловый ацеталь этиленгликоля, лишенный свободной гидроксильной группы, расщепляется при перегонке при атмосферном давлении с образованием циклического ацеталя этиленгликоля:

$$\begin{array}{l} CH_3CH\begin{cases} OC_2H_5 \\ OCH_2 - CH_2O \end{cases}\!\!\! \begin{matrix} H_5C_2O \\ \\ \end{matrix} CHCH_3 \rightarrow CH_3CH\begin{cases} OCH_2 \\ | \\ OCH_2 \end{cases} + CH_3CH(OC_2H_5)_2. \end{array}$$

Мы наблюдали аналогичные превращения, стремясь осуществить синтез циклического диацеталя (I) и гетероциклического ацеталя (II) этилен- и диэтиленгликоля, согласно нижеприведенным схемам:

$$\begin{array}{c} CH_2 = CH - OCH_2CH_2O - CH = CH_2 \\ + \\ H - O - CH_2CH_2 - O - H \end{array} \rightarrow CH_3CH\begin{cases} OCH_2\,CH_2O \\ \\ OCH_2\,CH_2O \end{cases}\!\!\!\! CHCH_3 \quad \text{(I)}$$

$$CH_2 = CH - OC_2H_5 + HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3CH\begin{cases} OC_2H_5 \\ OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH \end{cases} \rightarrow CH_3CH\begin{cases} OCH_2CH_2 \\ \\ OCH_2CH_2 \end{cases}\!\!\!\! O + C_2H_5OH. \quad \text{(II)}$$

Однако в первом случае вместо ожидаемого циклического диацеталя (I) был выделен с количественным выходом все тот же циклический ацеталь этиленгликоля. Полученный результат объясняется тем, что образовавшийся β-оксиэтил-β-винилоксиэтилацеталь в условиях реакции распадается на две молекулы моновинилового эфира этиленгликоля, далее подвергающегося циклизации

$$CH_2 = CH - OCH_2CH_2OCH = CH_2 + HOCH_2CH_2OH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3CH\begin{cases} OCH_2CH_2OCH = CH_2 \\ OCH_2CH_2OH \end{cases} \rightarrow 2CH_2 = CH - OCH_2CH_2OH \rightarrow 2CH_3CH\begin{cases} OCH_2 \\ | \\ OCH_2 \end{cases}.$$

Точно так же во втором случае в реакции синтеза гетероциклического ацеталя (II) мы пришли к совершенно неожиданным результатам, приведшим к выделению диоксиполиацеталя диэтиленгликоля с выходом 90% от теории:

$$CH_2 = CHOC_2H_5 + HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH \rightarrow$$

$$\begin{array}{l} \rightarrow CH_3CH\begin{cases} OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH \\ OCH_2CH_2OCH_2CH_2O \end{cases} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad > CHCH_3 \quad \text{(III)} \\ \rightarrow CH_3CH\begin{cases} OCH_2CH_2OCH_2CH_2O \\ OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH \end{cases} \end{array}$$

Очевидно, и здесь мы встретились с рядом легко идущих превращений, которые мы считаем возможным представить схематично таким образом:

$$CH_2{=}CHOC_2H_5 + HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH \longrightarrow CH_3CH\begin{matrix}OC_2H_5 \\ OCH_2CH_2OCH_2CH_2O\end{matrix}\begin{matrix}H_5C_2O \\ \end{matrix}CHCH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3CH\begin{matrix}OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH(OC_2H_5)CH_3 \\ OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH(OC_2H_5)CH_3\end{matrix} \xrightarrow{HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH} 2C_2H_5OH$$

$$+ \begin{matrix}CH_3CH\begin{matrix}OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH \\ OCH_2CH_2OCH_2CH_2O\end{matrix} \\ CH_3CH\begin{matrix}OCH_2CH_2OCH_2CH_2O \\ OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH\end{matrix}\end{matrix} \rangle CHCH_3 \quad (III)$$

Уместно указать здесь также на то, что и симметричные ацетали легко вступают в различные реакции подобно соединениям с кратными связями [5—10]. Реакционноспособность ацеталей обязана их свойству легко расщепляться с образованием в качестве промежуточных соединений — виниловых эфиров, на что мы обращали внимание ранее [1, 2, 11]. Более подробно на механизме изученных превращений мы здесь останавливаться не будем, так как этому вопросу мы посвятим специальное сообщение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Взаимодействие моновинилового эфира этиленгликоля с этиленгликолем

Реакция проводилась в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, ртутным затвором с механической мешалкой, термометром и капельной воронкой. К химически чистому виниловому эфиру с т. кип. 139,9°, n_D^{20} 1,4360 в количестве 39,0 г (0,44 г-мол) добавлялся этиленгликоль, содержащий одну каплю 33-%-ной соляной кислоты, в количестве 28 г (0,45 г-мол). Добавление первых капель этиленгликоля сопровождалось моментальным подъемом температуры от комнатной до 100°. Прекратив дальнейшее добавление этиленгликоля и охладив реакционную массу до 30°, было добавлено остальное количество этиленгликоля. Однако дальнейшее добавление этиленгликоля с катализатором не вызывало больше экзотермического эффекта. Реакционная смесь была оставлена на ночь и затем подвергнута разгонке в токе азота, при этом получено:

Фр. I, т. кип. 65—68°	при 758 мм;	2,8 г
Фр. II, т. кип. 82,3—84°	при 758 мм;	32,8 г
Фр. III, т. кип. 84—186°	при 758 мм;	2,3 г
Фр. IV, т. кип. 74—75°	при 3 мм;	26,4 г

Из фракции (II) после обработки металлическим натрием выделено 31,9 г циклического ацеталя этиленгликоля (82% от теории) с т. кип. 82,6—82,9° при 762 мм; n_D^{20} 1,3981; d_D^{20} 0,9822; найдено MR_D 21,42; вычислено для $C_4H_8O_2$ MR_D 21,758. Литературные данные [12]: т. кип. 82,5; d^0 1,002.

Гидролиз 2%-ной серной кислотой с определением выделившегося ацетальдегида бисульфитом натрия показал содержание ($C_4H_8O_2$) 98,53, 100,1% от теории. Фракция (IV) оказалась этиленгликолем: т. кип. 196—197° при 760 мм, n_D^{20} 1,4320. Выход 94%.

В данных условиях реакции моновиниловый эфир этиленгликоля изомеризовался:

$$CH_2=CH-OCH_2CH_2OH \xrightarrow[H^+]{HOCH_2CH_2OH} CH_3CH\begin{matrix}\diagup OCH_2\\ \diagdown OCH_2\end{matrix}\Big| + HOCH_2CH_2OH$$

2. Взаимодействие этил-β-оксиэтилацеталя с этиленгликолем

Эквимолекулярная смесь из 34 г этил-β-оксиэтилацеталя с т. кип. 59,2° при 2,5 мм (n_D^{20} 1,4180; d_4^{20} 0,9753) и 16 г этиленгликоля с т. кип. 196—197° (n_D^{20} 1,4320) нагревалась в полулитровом вращающемся автоклаве из нержавеющей стали в течение 10,5 час. при 200—220°. Давление в автоклаве достигало 12—14 атм. Получено 43,07 г гомогенной, светложелтой, подвижной жидкости, при разгонке которой выделены две фракции:

Фр. I, т. кип. 73—74°, 23,9 г; $n_D^{20,8}$ 1,3829

Фр. II, т. кип. 123—123,2° при 50 мм; 16,11 г; $n_D^{20,8}$ 1,4318

Фракция (I) представляла собой смесь циклического ацеталя и этилового спирта. Разделение ее на колонке в 40 теоретических тарелок при флегмовом числе 7 не удалось и вся масса перегналась при 72,6—73,2° и имела n_D^{20} 1,3830. Обработав эту фракцию металлическим натрием, удалось выделить циклический ацеталь со следующими константами: т. кип. 82,7—83°; n_D^{20} 1,3982. Фракция (II) — не вошедший в реакцию этиленгликоль. Оказалось, что и этил-β-оксиэтилацеталь претерпевает аналогичное превращение:

$$CH_3CH\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown OCH_2CH_2OH\end{matrix} \underset{\text{нагревание}}{\overset{HOCH_2CH_2OH}{\rightleftarrows}} CH_3CH\begin{matrix}\diagup OCH_2\\ \diagdown OCH_2\end{matrix}\Big| + C_2H_5OH + HOCH_2CH_2OH$$

3. Взаимодействие винилэтилового эфира и этиленгликоля в молярных соотношениях 1:2

Реакция проводилась в автоклаве. Температура 150—180°, давление 8—10 атм, продолжительность 12 час. 30 мин. Из 124 г этиленгликоля (2 г-мол.) и 70 г винилэтилового эфира (1 г-мол.) получено 189,1 г жидкости при разгонке которой выделено:

Фр. I, т. кип. 52—75° (гл. масса 74—75°); 100,55 г; $n_D^{23,8}$ 1,3820

Фр. II, т. кип. 113—115° при 31 мм; 67,75 г. n_D^{23} 1,4310

При этом уловлено в змеевик (при —14—15°) 12,70 г n_D^{23} 1,3830

Из фракции (I) и содержимого змеевика, обработанных совместно несколько раз металлическим натрием, выделено 60,2 циклического ацеталя (70% от теории) с т. кип. 82,5—83,2°, n_D^{20} 1,3982; фракция (II) соответствовала этиленгликолю с выходом 54% на исходный. Константы т. кип. 195—196°; n_D^{20} 1,4320. Результат реакции может быть изображен следующей схемой:

$$CH_2=CH-OC_2H_5 + 2HOCH_2CH_2OH \rightarrow CH_3CH\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown OCH_2CH_2OH\end{matrix} +$$

$$+ HOCH_2CH_2OH; \quad CH_3CH\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown OCH_2CH_2OH\end{matrix} \rightarrow CH_3CH\begin{matrix}\diagup OCH_2\\ \diagdown COH_2\end{matrix}\Big| + C_2H_5OH$$

4. Взаимодействие этил-β-оксиэтилацеталя с этиленгликолем под влиянием каталитических веществ

Условия опыта такие же, как для опыта 1. Первые капли этиленгликоля с катализатором вызвали экзотермический эффект. Температура быстро достигла 85°. Из 34 г этил-β-оксиэтилацеталя и 16,1 г этиленгликоля в присутствии 0,025 г концентрированной соляной кислоты получено:

Фр. I, т. кип. 48—74° (гл. масса 73—74°); 29,8 г, n_D^{20} 1,3828

Фр. II, т. кип. 73,5—74° при 3 мм; 16,11 г; n_D^{20} 1,4318

Из фракции (I) выделено 15 г циклического ацеталя (67% от теории) с т. кип. 81,8—82,2°, n_D^{20} 1,3830. Фракция (II) представляла собой этиленгликоль. В данном случае точно так же скорость превращения этил-β-оксиэтилацеталя в циклический ацеталь значительно выше скорости реакции присоединения, в результате чего выделен циклический ацеталь

$$CH_3CH\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OCH_2CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow[H^+]{HOCH_2CH_2OH} CH_3CH\begin{matrix} OCH_2 \\ | \\ OCH_2 \end{matrix} + C_2H_5OH + HOCH_2CH_2OH.$$

5. Превращение этил-β-оксиэтилацеталя под влиянием нагревания

34 г индивидуально чистого этил-β-оксиэтилацеталя нагревались в автоклаве из нержавеющей стали в течение 8 час. при 200—215°, при этом давление повысилось до 15—16 атм. По окончании реакции выделено 30,1 г жидкого вещества, разгонка которого показала слудующие результаты:

Фр. I, т. кип. 52—73°; 4,22 г; n_D^{21} 1,3828

Фр. II, т. кип. 73—74°; 27,30 г; n_D^{21} 1,3830

Остаток 1,50 г

Полученные данные показывают, что простое нагревание этил-β-оксиэтилацеталя приводит к его распаду и циклизации:

$$CH_3CH\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OCH_2CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow{\text{нагревание}} CH_2 = CH - OCH_2CH_2OH \rightarrow CH_3CH\begin{matrix} OCH_2 \\ | \\ OCH_2 \end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Далее делались другие попытки получения ди-β-оксиэтилацеталя и изучения его превращений.

6. Омыление ди-β-хлорэтилацеталя водным раствором соды

$$CH_3\overset{H}{C}\begin{matrix} OCH_2CH_2Cl \\ OCH_2CH_2Cl \end{matrix} \xrightarrow[\text{нагревание}]{H_2O+Na_2CO_3} CH_3CH\begin{matrix} OCH_2CH_2OH \\ OCH_2CH_2OH \end{matrix} \rightarrow CH_3CH\begin{matrix} OCH_2CH_2 \\ OCH_2CH_2 \end{matrix}O$$

Реакция проводилась в условиях омыления этиленхлоргидрина при синтезе этиленгликоля [13]. Ди-β-хлорэтилацеталь получен нами в результате диспропорционирования бутил-β-хлорэтилацеталя в процессе его синтеза:

$$CH_2 = CH - OC_4H_9 + HOCH_2CH_2Cl \rightarrow CH_3CH\begin{matrix} OC_4H_9 \\ OCH_2CH_2Cl \end{matrix} +$$

$$+ CH_3CH(OC_4H_9)_2 + CH_3CH(OCH_2CH_2Cl)_2.$$

47,0 г ди-β-хлорэтилацеталя с т. кип. 104—105° при 10 мм; d_4^{20} 1,1737; n_D^{20} 1,4529; 30,0 г Na_2CO_3 и 200 мл воды нагревались в полулитровом вращающемся автоклаве из нержавеющей стали в течение 4 час. 25 мин. при 140—150° и в течение 5 час. при 180—190°. Было собрано 965 мл газообразных продуктов и 259,7 г прозрачной зеленой жидкости, пахнущей жженым сахаром. Состав газообразных продуктов установлен анализом в аппарате ОРС.

Содержание воздуха по O_2	28%
Содержание CO_2	0%
Содержание непредельных	0,4%
Содержание CO	9,8%
Содержание H_2	34,0%
Содержание предельных по остатку	27,8%
	100%

Хлористого натрия выделено в чистом виде 26,5 г (89% от теории).

Жидкая часть обрабатывалась следующим образом. Из эфирных экстракций была выделена черная смола, которая нами ближе не изучалась. Совершенно отсутствовал свободный ацетальдегид. После многократных разгонок водной части, при которых выпадал NaCl, было выделено 8,15 г чистого этиленгликоля с т. кип. 78—79° при 8 мм; n_D^{20} 1,4318.

Повторный опыт омыления ди-β-хлорэтилацеталя в более мягких условиях (при 120—140° в течение 2 час. и 160—170° в течение 1 час. 25 мин.) дал такие же результаты. Из 29,7 г ди-β-хлорэтилацеталя, 20 г Na_2CO_3 и 140 мл воды было получено 6,2 г этиленгликоля, 550 мл газообразных продуктов в часть смолистых веществ. Таким образом, омылением ди-β-хлорэтилацеталя нам не удалось получить ди-β-оксиэтилацеталь, так как реакция не пошла по вышеизложенной схеме.

7. Взаимодействие моновинилового эфира этиленгликоля с диэтиленгликолем

Реакция проводилась в трехгорлой колбе, как в опыте 1. К 27 г диэтиленгликоля с т. кип. 128,5—129° при 8 мм, n_D^{20} 1,4475, была добавлена одна капля концентрированной соляной кислоты; после тщательного перемешивания было добавлено из капельной воронки 23 г моновинилового эфира этиленгликоля в течение 1 час. 30 мин. при постоянном перемешивании. Реакция экзотермическая, но повышение температуры нарастало медленно с 18 до 30°. Затем смесь была оставлена на 48 час. При разгонке выделено обратно 24,6 г (91,2%) диэтиленгликоля, 18,5 г циклического ацеталя этиленгликоля с т. кип. 81,5—82°; n_D^{20} 1,3982, и 3,07 г вышекипящего, консистенции глицерина, вещества, разлагавшегося при попытке перегнать в вакууме при 1,5 мм и вследствие этого ближе не изученного. Таким образом, главное направление реакции данного опыта можно выразить такой схемой:

$$CH_2{=}CH{-}OCH_2CH_2OH + HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH \rightarrow CH_3CH\begin{matrix}\diagup OCH_2 \\ \diagdown OCH_2\end{matrix}\Big| + HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH.$$

8. Взаимодействие винилэтилового эфира с диэтиленгликолем

Условия опыта аналогичны таковым предыдущего опыта. К 26,5 г диэтиленгликоля, тщательно перемешанного с катализатором (HCl), добавлено 18 г винилэтилового эфира в течение 1 час. 10 мин. Температура повы-

силась с 16 до 55°. После добавления всего количества винилэтилового эфира перемешивание продолжалось еще 2,5—3 часа, а затем реакционная смесь оставлялась на ночь. При разгонке в вакууме в токе азота получено:

Фр. I, т. кип. до 50° при 3 мм; 12,36 г; n_D^{20} 1,3850

Фр. II, т. кип. 98—250° при 3—10 мм (при начавшемся разложении); 3,92 г

Остаток в колбе 23,23 г; n_D^{20} 1,4520

Из фракции (I) при перегонке при нормальном давлении выделено 7,85 г вещества с т. кип. 75—78° (гл. масса т. кип. 78°), оказавшегося после повторной перегонки над $KMnO_4$ + KOH этиловым спиртом с т. кип. 78°; n_D^{20} 1,3618, и 3,2 г диэтилового ацеталя с т. кип. 103—104° при 758 мм; n_D^{20} 1,3820. Попытка перегнать остаток в форвакууме при 0,17—0,19 мм не дала положительных результатов, так как продукт начинал разлагаться.

Был проведен повторный опыт в тех же условиях с целью выделения вышекипящего продукта, предотвратив его частичное разложение. Для этой цели по окончании реакции нижекипящие продукты были отогнаны в вакууме до 120°; остаток после охлаждения был проэкстрагирован несколько раз абсолютным эфиром с целью удаления низкокипящих веществ и других примесей, растворимых в эфире, так как основная масса этого продукта в эфире не растворима. Далее остатки эфира были удалены вакуумированием на холоду в токе сухого азота, пропущенного через щелочной раствор пирогаллола, серную кислоту и щелочь. Вакуумирование продолжалось до постоянного веса. При этом было получено 28 г почти бесцветного вещества [89,24% от теории, рассчитанного на продукт (III)]; его свойства: мало подвижное вещество, консистенции глицерина, почти бесцветное, без запаха, не растворимое в эфире, хорошо растворимое в спирте и воде: d_{20}^{20} 1,1087; d_4^{20} 1,1067; n_D^{20} 1,4600, M (криоскопически в бензоле) найдено 554,5; 533,7; 541.

Найдено %: C 53,48; 53,50; H 9,38; 9,49
Вычислено %: C 52,59; H 9,16

По полученным данным эмпирическая формула его соответствует $C_{22}H_{46}O_{12}$, откуда M вычислен 502,6. Из расчета данной формулы найдено MR_D 124,2; вычислено для $C_{22}H_{46}O_{12}$ MR_D 123,276.

Гидролиз 2%-ной серной кислотой дал следующие значения: найдено ($C_{22}H_{46}O_{12}$) 100,9, 101,1% от теории. Согласно полученным данным, выделенному продукту можно приписать структуру (III).

9. Взаимодействие дивинилового эфира этиленгликоля с этиленгликолем

Цель настоящего опыта — синтезировать вещество (I). Реакция проводилась в трехгорлой колбе, как в предыдущих опытах. К 28 г дивинилового эфира этиленгликоля с т. кип. 126,8°; n_D^{20} 1,4350; d_4^{20} 0,9220, было добавлено в течение 45 мин. 15,5 г этиленгликоля с катализатором. Температура в колбе поднялась с 19 до 77°. Перемешивание после добавления всего количества этиленгликоля продолжалось 3,5 часа, после чего реакционная масса оставлена на ночь. При перегонке в вакууме выделено 38,6 г (87,7% от теории) циклического ацеталя, кипящего при 18,5° при 2 мм. При повторной перегонке при атмосферном давлении его константы оказались такими: т. кип. 82°; n_D^{20} 1,3983; d_4^{20} 0,9798; найдено MR_D 21,67; вычислено для $C_4H_8O_2$ MR_D 21,758.

ВЫВОДЫ

1. Изучены реакции взаимодействия моно- и дивиниловых эфиров этиленгликоля, винилэтилового и этил-β-оксиэтилацеталя с этилен- и диэтиленгликолем под влиянием как нагревания, так и каталитических веществ (концентрированная HCl).

2. Показано, что как моновиниловый эфир, так и алкоксиоксиэтилацеталь чрезвычайно легко превращаются в циклический ацеталь этиленгликоля. Превращение это протекает через промужуточное образование моновинилового эфира, циклизующегося в условиях реакции.

3. Показана возможность использования реакции диспропорционирования для синтеза высокомолекулярных ацеталей.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
31.XII. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и Н. А. Герштейн, ЖОХ 16, 927 (1946).
2. Н. А. Герштейн и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 18, 451 (1948).
3. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн и А. К. Горбань, Изв. АН СССР, ОХН № 2, 212 (1949).
4. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн и З. С. Волкова, Изв. АН СССР, ОХН № 4, 671 (1952).
5. В. В. Евлампиев и Л. Н. Парфентьев, ЖРХО 54, 455, 462 (1924). Anton Skrabal и др., Ztschr. phys. Chem. 111, 113 (1924); Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 8, 1663 (1948).
6. F. Sigmund u. R. Uchan, Monatsh. 51, 120, 234 (1924).
7. M. Cobanac, C. R. 188, 1257 (1929).
8. J. S. Reichert, J. H. Baily a. J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc. 45, 1552 (1923).
9. А. Е. Чичибабин и С. А. Елгазин, ЖР-ФХО 46, 802 (1914).
10. Bertold Schudel, Monatsh. 5, 245 (1884).
11. М. Ф. Шостаковский и Н. А. Герштейн, ЖОХ 21, 1452 (1951).
12. A. Wurtz, C. R. 53, 378 (1861).
13. А. Л. Клебанский и Н. М. Долгопольский, ЖПХ 7, 790 (1934)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 1

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ

ОБ АКТИВАЦИИ ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Ранее одним из нас [1—2] было высказано положение о том, что процессы полимеризации непредельных соединений не являются чем-то обособленным и теснейшим образом связаны с другими химическими превращениями исходных мономеров. Существенное влияние могут оказывать кислород воздуха, растворители и различные примеси, находящиеся в полимеризуемом веществе [3]. Эти факторы могут либо способствовать образованию высокополимерных продуктов, либо, наоборот, вовлекать исходные соединения в другие химические превращения (гидролиз, алкоголиз, окисление) и тем самым снижать выход полимера. Немалое значение имеет также температура, концентрация и количество катализатора. На примере винилацетата было показано, что одни и те же катализаторы (перекись водорода, перекись бензоила) вызывают не только процесс полимеризации, но и активируют реакции присоединения спиртов, кислот, воды [2].

При изучении полимеризации винилкапролактама под влиянием 30%-ной перекиси водорода [4] найдено, что при температуре 140—150° имеет место лишь образование полимерных веществ. В продуктах реакции, проведенной при 100—125°, обнаружены не только полимеры, но и небольшие количества мономерных соединений: капролактам и ацетальдегид. Их образование можно объяснить гидролизом исходного винилкапролактама. Так как в литературе имеются весьма ограниченные сведения по вопросу о гидролизе под влиянием перекисей [2], то представлялось весьма интересным подробнее обследовать эту реакцию.

В настоящей работе изучалось взаимодействие винилкапролактама с водой в присутствии перекиси водорода. В этом случае действительно протекают одновременно два процесса: гидролиз (I) и полимеризация (II):

$$\underbrace{CH_2{<}\begin{matrix}CH_2-CH_2-C=O \\ CH_2-CH_2-N-CH=CH_2\end{matrix}}_{\text{C=O and N joined in the ring}} \xrightarrow{(I)} CH_2{<}\begin{matrix}CH_2-CH_2-C=O \\ | \\ CH_2-CH_2-NH\end{matrix} + CH_3CHO$$

$$\xrightarrow{(II)} \left[\begin{matrix} CH_2-CH_2-C=O \\ CH_2 \qquad\qquad | \\ CH_2-CH_2-N-CH-CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad | \qquad | \end{matrix}\right]_n$$

В зависимости от температуры и соотношения компонентов преобладает первое или второе направление. В контрольном опыте нагревания винилкапролактама с водой при 100° в отсутствие перекиси водорода не были получены в ощутимых количествах ни продукты полимеризации, ни продукты гидролиза. Винилкапролактам выделялся в неизменном виде практически полностью. Из этого следует, что перекись водорода является катализатором как процесса полимеризации, так и реакции гидролиза

винилкапролактама. Результаты опытов сведены в табл. 1 и 2. Из табл. 1 следует, что с увеличением разбавления при постоянной температуре растет процент гидролиза и уменьшается процент полимеризации. С другой стороны, при одном и том же разбавлении (табл. 2) с ростом температуры увеличивается процент полимеризации.

Таблица 1

Взаимодействие винилкапролактама с водой в присутствии H_2O_2 при постоянной температуре и разных соотношениях компонентов

№ опыта	Соотношение винилкапролактама и воды в молях	Температура внешней бани в °С	Температура реакц. массы в °С	Выход полимера в %	Выход капролактама в %	Общий процент превращения
1	1 : 10	120—130	97—98	19,5	64	83,5
4	1 : 15	120—135	97—99	15,3	75	90,3
9	1 : 135	120—135	97—99	7,5	84,5	92,0

Были обследованы интервалы температур в пределах от 60 до 100°. Поднять температуру выше 100° не удалось, так как уже при этой температуре наблюдалось энергичное кипение массы. Количество катализатора и продолжительность опыта во всех случаях одинаковы (см. экспериментальную часть).

Таблица 2

Взаимодействие винилкапролактама с водой в присутствии H_2O_2 при постоянном соотношении компонентов и при разных температурах

№ опыта	Соотношение винилкапролактама и воды в молях	Температура внешней бани в °С	Температура реакц. массы в °С	Выход полимера в %	Выход капролактама в %	Процент превращения
12	1 : 135	79—82	60—62	Следы	Следы	Практически 0
11	1 : 135	100—105	79—82	6	40	46
9	1 : 135	120—135	97—99	7,5	84,5	92,0
10	1 : 135	150—160	100	38,9	55,2	94,1

Следует отметить, что при температурах ниже 100° общая реакционная способность винилкапролактама в присутствии H_2O_2 падает (опыты № 11, 12, табл. 2). Таким образом, при варьировании температуры и степени разбавления можно направить процесс либо в сторону преимущественного гидролиза, либо в сторону полимеризации.

Указанные опыты подтверждают ранее сделанный вывод [1, 2, 3] о том, что реакции полимеризации непредельных соединений, в результате которых образуются высокомолекулярные продукты, являются лишь частным случаем реакции присоединения органических веществ друг к другу. Следовательно, течение процессов полимеризации (особенно в растворе), аналогично другим реакциям присоединения, определяется как природой исходного мономера, так и природой среды и физическими условиями, в которых проводится процесс (температура, свет, давление, катализатор, концентрация).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие винилкапролактама с водой в присутствии перекиси водорода

В трехгорлую колбу с мешалкой, термометром и обратным холодильником, соединенным с тремя склянками Тищенко, наполненными водой, помещали 15,9 г винилкапролактама, 20 мл дистиллированной воды и нагревали на масляной бане. При температуре масла 120—125° и температуре реакционной массы 97—98° вносили небольшими порциями 28%-ную перекись водорода через каждые $1^1/_2$—2 часа. Общее количество перекиси водорода — 0,52 г, продолжительность — 4 часа. Затем нагревание прекращали, продували систему током азота и обрабатывали продукт следующим образом: титрованием бисульфитом натрия аликвотной части реакционной массы, а также содержимого склянок Тищенко определяли количество ацетальдегида. Вычисление производят по следующей формуле:

$$A = \frac{2{,}2\,(B - C)\,D}{1000\,E},$$

где A — количество ацетальдегида в г; B — количество миллилитров 0,1 N раствора J_2, израсходованного в контрольном опыте; C — количество миллилитров 0,1 N раствора J_2, израсходованного в рабочем опыте; D — общее количество анализируемого раствора; E — число миллилитров раствора, взятого для титрования.

В результате титрования найдено: 1,15 г ацетальдегида в основном продукте реакции; 0,44 г ацетальдегида в растворе, содержащемся в поглотительных склянках; всего 1,59 г ацетальдегида. Указанное количество ацетальдегида соответствует 5 г, или 32% исходного винилкапролактама*.

Основной продукт реакции подвергался фракционированию сначала при атмосферном давлении, затем в вакууме; при этом получали:

Фр. I, т. кип.	40—95°	при 755 мм;	0,8 г	
Фр. II, т. кип.	29—40°	при 29 мм;	17,9 г;	n_D^{15} 1,3385
Фр. III, т. кип.	117—120°	при 5 мм;	7,7 г;	n_D^{15} 1,4760
Смолистый остаток;			4,35 г	

Фракция (I) обладала резким запахом ацетальдегида и представляла собой его водный раствор. К 0,1 г 2,4-динитрофенилгидразина в 5 мл 10%-ной соляной кислоты прибавляли 0,4 г фракции (I). Тут же выпадали оранжевые кристаллы 2,4-динитрофенилгидразона ацетальдегида; после перекристаллизации из спирта т. пл. 162—163°. Проба смешения с заведомо приготовленным образцом депрессии не дала. Фракция (II) представляла собой, в основном, воду. Фракция (III) легко кристаллизовалась в холодильнике. Кристаллы переносились в колбу с саблеобразной отводной трубкой и перегонялись. Получали 7,3 г капролактама с т. пл. 64—67°; после перекристаллизации из сухого эфира т. пл. 68—69° (литературные данные т. пл. 68—70° [5]). Проба смешения с чистым капролактамом депрессии не дала. Смолистый остаток (4,3 г) растворяли в 10 мл бензола и переосаждали диэтиловым эфиром (100 мл). При этом получали 2 г порошкообразного поливинилкапролактама. Фракционированием бензольного раствора выделяли дополнительно 1 г кристаллического капролактама (т. пл. 66—68°) и 1 г смолообразного полимера. Как установлено ранее [4], последний представляет собой смесь чистого полимера (порошкообразного) с мономером. Для

* В этом и последующих опытах, несмотря на принятые меры, не удавалось полностью определить ацетальдегид. Очевидно, он частично теряется при внесении отдельных порций катализатора в реакционную массу. О проценте гидролиза следует судить по количеству выделенного капролактама.

характеристики поливинилкапролактама определяли его удельную вязкость η_{ps} и молекулярный вес.

η_{sp}(1 г полимера на 100 мл бензола) = 0,2079. Молекулярный вес, определенный криоскопически в бензоле, колеблется в пределах 3000—5000.

Остальные опыты по полимеризации винилкапролактама в водных растворах в присутствии перекиси водорода, а также обработку продуктов реакции проводили по методике, описанной выше. При этом варьировали лишь соотношения компонентов и температуру. Продолжительность нагревания во всех опытах — 4 часа, количество вносимой 28%-ной перекиси водорода — 0,52 г, навеска исходного винилкапролактама 10—12 г.

ВЫВОДЫ

Изучено взаимодействие винилкапролактама с водой в присутствии перекиси водорода. Показано, что при этом протекают два процесса: гидролиз и полимеризация. С ростом температуры и уменьшением разбавления возрастает процент полимеризации и уменьшается процент гидролиза.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
14.I. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Вестник АН СССР, № 12, 13 (1948).
2. М. Ф. Шостаковский, Исследования в области высокомолекулярных соединений, М.— Л., 1949, стр. 34.
3. М. Ф. Шостаковский и сотр., «Сообщения о научных работах членов ВХО им. Менделеева», 1951 вып. 3, стр. 14.
4. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН № 4, 690 (1952).
5. O. Wallach, Ann. 312, 187 (1900).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 1

Н. Ф. КОНОНОВ, З. Я. ЛАПШИНА, С. С. НОВИКОВ

О ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА НЕПРЕРЫВНЫМ МЕТОДОМ

В последние годы в литературе приводится ряд работ, посвященных изысканию путей использования циклопентадиена для получения разнообразных продуктов [1—3]. В связи с этим становится весьма существенной задача разработки доступных и удобных способов получения этого ценного углеводорода. Известно, что до настоящего времени основным источником циклопентадиена является его димер, образующийся в качестве побочного продукта в коксохимическом производстве или при пиролизе нефтепродуктов [2].

Обычно для получения циклопентадиена из его димера проводят деполимеризацию последнего путем нагревания его до 175—180° с одновременной отгонкой образующегося мономера [3]. Этот способ, несмотря на его распространение, имеет ряд недостатков. Прежде всего он неудобен потому, что мало производителен (с одного литра объема реакционного сосуда получается лишь 40—60 г мономера в час). Кроме того, при периодическом методе получения циклопентадиена часть димера в результате длительного нагревания переходит в более сложные полимеры, что снижает выход мономера.

Баур и Фратер [4] определили константы равновесия процесса деполимеризации в пределах 149—195°. Значения, равные 277, 591, 742, 1177 и 2200, соответственно найдены для температур 149, 165, 5, 170, 180 и 195°. Скорость мономолекулярной реакции разложения димера в этих температурных пределах больше скорости бимолекулярной реакции димеризации и практически разложение идет до конца. Константа скорости реакции разложения в жидкой фазе определена Вассерманом для температур в пределах 79—150°:

$$k = 6 \cdot 10^{12} e^{-\frac{34000}{RT}}.$$

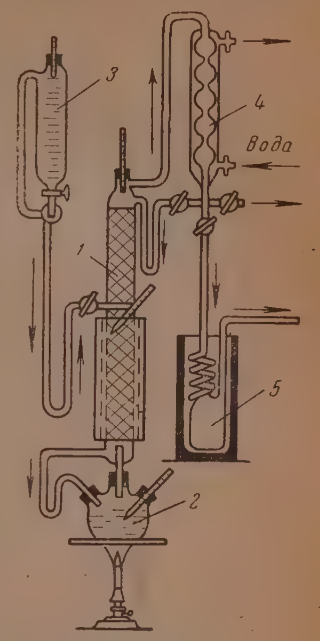
В приведенном выше интервале температур теплота реакции разложения найдена равной 12,3 ккал/моль [5].

Исходя из этих положений, мы предприняли опыты по разработке непрерывного способа разложения димера. При этом необходимо было обеспечить следующие условия: 1) соблюдение минимального времени контакта димера с нагретой поверхностью; 2) осуществление интенсивного подвода тепла к реакционной зоне; 3) осуществление дефлегмации димера, увлекаемого парами образовавшегося циклопентадиена.

Поставленным требованиям удовлетворил прибор, изображенный на фигуре. Прибор представляет собой стеклянную колонку *1* высотой 700 мм и диаметром 30 мм, заполненную насадкой из обрезков стеклянных трубок диаметром 5 мм и средней длиной 5 мм. Нижняя часть колонки высотой 500 мм является реактором и снабжена спиральной электрообмоткой. Верхняя часть колонки выполняет роль дефлегматора с воздушным охлаждением. Димер непрерывно поступает из дозера *3* в верхнюю часть реактора через перфорированную стеклянную трубку. Колонка в нижней части сообщена с кубом *2*, назначением которого является разложение остатков

димера. Как показали эксперименты, при должной регулировке подачи димера разложение обычно успевало закончиться в колонке. В верхней части колонки происходит отделение увлеченного димера от паров циклопентадиена. Пары далее поступали в конденсатор-холодильник 4 с водяным охлаждением. Сконденсированный циклопентадиен собирался в приемнике 5, охлаждаемом льдом.

Прибор при установившемся режиме работал в течение десятков часов. Выход мономера составлял 99% от пропущенного димера. Производительность реактора составляла 150 г/л реакционного объема.



Прибор: 1 — колонка; 2 — колба-куб; 3 — мерник-дозер; 4 — конденсатор; 5 — приемник

Образование высших полимеров циклопентадиена было весьма незначительным, но все же имело место и поэтому требовалась периодическая остановка прибора для его освобождения от смол, отлагавшихся на стенках и насадке в виде тонкого слоя, препятствовавшего теплопередаче. Остановка происходила в среднем после 100—150 час. непрерывной работы прибора.

В весьма редких случаях нарушения дозировки димера в сторону ее увеличения (при 200° дозировка обычно составляла 50—60 мл/час) димер не успевал полностью отделяться в дефлегматоре и увлекался парами мономера в конденсатор, что отмечалось термометром и наблюдалось также по изменению коэффициента рефракции мономера. В таком случае подача димера уменьшалась и мономер, содержащий примесь димера, направлялся в дефлегматор и оттуда поступал на разложение. При поступлении из дефлегматора паров мономера, свободных от примесей димера, подача свежего димера на разложение возобновлялась.

В качестве примера приведем баланс типичного опыта, продолжавшегося 12 час. Для разложения взято 582,6 г димера, имевшего следующие свойства: т. кип. 58—60° при 14 мм; n_D^{20} 1,5125; d_4^{20} 0,9772; вычислено MR_D 40,84, найдено MR_D 40,56. Температура разложения поддерживалась в пределах 195—200°. Получено 575,6 г мономера со следующими свойствами: т. кип. 40—42°; n_D^{20} 1,4446; d_4^{20} 0,8016; вычислено MR_D 22,16; найдено MR_D 21,87. Таким образом, показаны несомненные преимущества непрерывного способа получения мономера перед периодическим и предложена схема простого прибора для проведения процесса.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Н. И. Шуйкину за ценные советы и указания, данные им при проведении настоящей работы.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
10.V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Терентьева, А. Ф. Платэ, Усп. хим. 20, вып. 5, 560 (1951).
2. Ph. Wilson. I. Wells, Chem. Rev. 34, No 1, 1—106 (1944).
3. Б. А. Казанский, Е. М. Терентьева, Синтезы органических соединений, ИОХ АН СССР, 1950.
4. E. Baur, S. Frater, Helv. Chem. Acta 24, 768—782 (1941); Chem Abstr. 35, 6861 (1941).
5. Ph. Wilson, I. Wells, Chem. Rev. 34, No 1, 15 (1944).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 1

Д. Н. КУРСАНОВ, З. Н. ПАРНЕС, И. И. ЗАРЕЦКАЯ,
И. Н. НАЗАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ЦИКЛИЗАЦИИ ПРИ ПОМОЩИ ДЕЙТЕРИЯ

СООБЩЕНИЕ I. ЦИКЛИЗАЦИЯ ИЗОПРОПЕНИЛАЛЛИЛКЕТОНА

Работами Назарова с сотрудниками показано, что замещенные винилаллилкетоны легко циклизуются в присутствии кислот в замещенные циклопентеноны [1]:

$$\begin{array}{l} \diagdown C-C=O \\ \;\;\; \| \quad\; | \\ \;\; CH \;\; CH_2 \\ \diagup \qquad\;\; | \\ \qquad\;\; CH=CH_2 \end{array} \longrightarrow \text{(циклопентенон с группой } CH_3\text{)}$$

Для объяснения этих реакций циклизации Назаров предложил ионный механизм [2], согласно которому реакция идет межмолекулярно и начинается с присоединения иона водорода к молекуле циклизующегося кетона. Этому представлению отвечает, например, схема 1, по которой первой стадией процесса является присоединение иона водорода (на схеме 1 — дейтрона) к конечному углероду аллильного радикала и возникновение карбониевого иона (*а*), который затем циклизуется в циклический ион (*б*), теряющий протон с образованием диметилциклопентенона (на схеме 1 — монодейтеродиметилциклопентенона).

$CH_3-C(=CH_2)-C(=O)-CH_2-CH=CH_2$ (I) $+ D^{\oplus} \rightarrow [\,CH_3-C(=CH_2)-C(=O)-CH_2-\overset{\oplus}{C}H-CH_2D$ (*а*) $\rightarrow$ $CH_3-\overset{\oplus}{C}-CO$, CH_2 CH_2, CH, CH_2D (*б*) $\,] \rightarrow$

$\xrightarrow[-H^{\oplus}]{}$ $CH_3-C=C(=O)$, CH CH_2, CH, CH_2D (II)

Однако заранее не исключен и такой механизм циклизации, в котором образование цикла происходит вследствие внутримолекулярного перемещения атома водорода (схема 2):

```
CH3 — C — C = O         CH3 — C — C = O
      ‖   |                   ‖   |
H — CH   CH2     ->          CH   CH2
|        /                     \  /
|      CH                       CH
|      ‖                        |
 - - > CH2                      CH3
      (I)                      (II)
```

Механизм этой реакции мы надеялись доказать, проводя циклизацию в присутствии обогащенной дейтерием фосфорной кислоты. В том случае, если предложенный Назаровым механизм правилен, то, как это следует из схемы 1, полученный диметилциклопентенон должен содержать дейтерий. Если же реакция идет внутримолекулярно, то диметилциклопентенон не должен содержать дейтерия. Однако этот путь доказательства осуществим только при условии, что исходный диенон (I) и циклический кетон (II) не способны в условиях опыта обменивать свои атомы водорода на дейтерий или же обменивают их настолько медленно, что этот обмен может быть учтен.

Известно, что кетоны при контакте с окисью дейтерия в соответствующих условиях проявляют способность обменивать на дейтерий атомы водорода, находящиеся в α-положении к карбонильной группе [3]. Обменные реакции обычно проводят в присутствии щелочных катализаторов, однако известны случаи и кислотного катализа этих реакций [4]. Вследствие этого, нашей первой задачей было исследование способности диметилциклопентенона (II) к дейтерообмену в тех же условиях, в которых проводилась реакция циклизации изопропенилаллилкетона (I). Проведенные нами опыты показали, что обмен атомов водорода диметилциклопентенона на дейтерий протекает лишь крайне медленно (табл. 1). Далее в этих же условиях мы поставили опыт циклизации изопропенилаллилкетона (I) под влиянием обогащенной дейтерием фосфорной кислоты. Оказалось, что получившийся диметилциклопентенон (II) содержит значительно большее, чем в предыдущих случаях, количество дейтерия (табл. 2).

Эти данные наших предварительных опытов находятся в согласии с ионным межмолекулярным механизмом реакции (например с выраженным схемой 1), однако не являются его окончательным доказательством, так как не исключена возможность того, что исходный изопропенилаллилкетон вступает в реакцию обмена значительно быстрее, чем диметилциклопентенон, вследствие чего в реакцию циклизации входит уже обогащенный дейтерием изопропенилаллилкетон, что объясняло бы повышенное содержание дейтерия в получаемом циклическом кетоне.

Для окончательного доказательства механизма реакции следовало изучить обменоспособность изопропенилаллилкетона в тех же условиях, в которых протекает реакция циклизации. Для этого необходимо было найти такие условия, при которых только часть изопропенилаллилкетона превратилась бы в диметилциклопентенон, т. е. реакция циклизации не протекала бы полностью. Выделенный обратно изопропенилаллилкетон и получившийся диметилциклопентенон должны были исследоваться на содержание в них дейтерия. Избыток дейтерия в циклическом кетоне в этом случае можно было бы объяснить только его внедрением в процессе циклизации и таким образом убедительно доказать механизм этой реакции. С экспериментальной стороны, однако, этот путь доказательства встретился со значительными трудностями: так, температуры кипения кетонов (I) и (II) отличаются всего на 7,5° при 40 мм и для их разделения потребовалась перегонка на высокоэффективной колонке, работающей при постоянном и низком давлении. Другое затруднение заключалось в трудности подбора условий неполной циклизации (табл. 3). Однако после ряда опытов эти условия были найдены. Опыты неполной циклизации в присутствии обогащенной дейтерием фосфорной кислоты показали, во-пер-

вых, что изопропенилаллилкетон в условиях циклизации не проявля[…] сколько-нибудь значительной обменоспособности. Так, избыточная пло[…]ность воды сожжения изопропенилаллилкетона в опыте 9 была равн[…] 15 γ, в опыте 10 она была равна 32 γ. Во-вторых, оказалось, что получе[…]ный при неполной циклизации диметилциклопентенон в значительн[…] степени обогащен дейтерием. Так, например, в опыте 10 избыточная пло[…]ность воды сожжения диметилциклопентенона равнялась 190 γ.

Приведенные выше данные доказывают, что реакция циклизации с[…]провождается внедрением дейтерия из обогащенной дейтерием фосфорн[…] кислоты в образующийся циклический кетон, что подтверждает предста[…]ление о механизме реакции, предложенное Назаровым. Однако обогаще[…]ность дейтерием циклического кетона оказалась меньше той, какую мож[…] было ожидать на основании изотопного состава водорода фосфорн[…] кислоты.

Вероятное объяснение этого заключается в том, что константа дисс[…]циации легкой фосфорной кислоты больше, чем константа диссоциаци[…] тяжелой фосфорной кислоты, а также в том, что скорость присоединени[…] протона больше скорости присоединения дейтрона. Другое объяснени[…] могло быть основано на предположении, что межмолекулярному мех[…]низму циклизации в некоторой мере сопутствует внутримолекулярны[…] механизм (схема 2). Для решения этого вопроса мы поставили опыт цикл[…]зации изопропенилаллилкетона в присутствии почти индивидуально[…] дейтерофосфорной кислоты. Циклический кетон, получившийся в это[…] случае, по своему изотопному составу практически соответствует мон[…]дейтеродиметилциклопентенону, т. е. в этом случае в молекулу циклопен[…]тенона полностью вошел один атом дейтерия. Таким образом, показан[…] что межмолекулярный механизм циклизации является единственным, чт[…] подтверждает представление об ионном, межмолекулярном механизм[…] этой реакции, предложенное Назаровым.

Более детальные сведения о механизме этой реакции можно получить, определив местонахождение атома дейтерия в циклическом кетоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование водородного обмена диметилциклопентенона

Диметилциклопентенон был получен циклизацией изопропенилаллил[…]кетона и отвечающих ему метоксикетонов в присутствии фосфорной кислот[…] и имел после перегонки на колонке следующие константы: т. кип. 77,0—77,5° при 37 мм; $n_D^{20,2}$ 1,4670. При изучении дейтерообмена диметилцикло[…]пентенон помещали в двухгорлую колбу с равным по весу количеством обо[…]гащенной дейтерием (утяжеленной) фосфорной кислоты (уд. вес 1,79). По окончании опыта реакционную смесь выливали в водный раствор бикар[…]боната, экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния и перегонял[…] из колбочки Фаворского. Основная фракция имела т. кип. 46,0—47,0 при 10 мм; n_D^{20} 1,4673. Условия и результаты опытов приведены в табл. 1

Таблица 1

№ опыта	Температура в °С	Время в час.	Первоначальная утяжеленность фосфорной кислоты в γ	Рассчитанная избыточная плотность, при обмене 2Н в γ	Найденная избыточная плотность в γ	Обмен в % от рассчитанной величины
1	24	24	25600	3905	775	20
2	19	20	25600	3985	650	16
3	20	2	8630	1020	31	3

Из опытов видно, что реакция обмена диметилциклопентенона с утяжеленной фосфорной кислотой идет лишь очень медленно. В условиях опыта 3 этот обмен практически не имеет места.

Циклизация изопропенилаллилкетона в присутствии утяжеленной фосфорной кислоты

В опыт брался изопропенилаллилкетон с т. кип. 56—57° при 21 мм; $n_D^{20,2}$ 1,4760. Циклизация проводилась под влиянием равного по весу количества утяжеленной на 9340 γ фосфорной кислоты (уд. вес 1,79). Результаты опыта приведены в табл. 2.

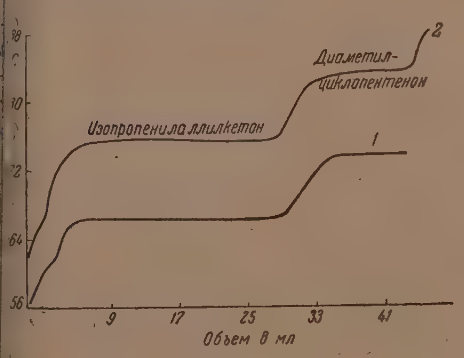
Таблица 2

№ опыта	Температура в °C	Время в час.	Рассчитанная избыточная плотность при обмене в γ		Найденная избыточная плотность в γ
			2H	1H	
4	19	20	4045	2260	2615

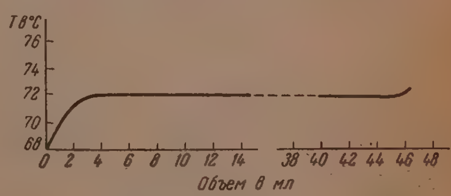
Из опыта видно, что продукт циклизации сильно обогащен дейтерием по сравнению с опытами 1—3.

Разгонка на колонке смеси изопропенилаллилкетона и диметилциклопентенона

При получении изопропенилаллилкетона из соответствующих метоксипроизводных путем отщепления метанола при нагревании с паратолуолсульфокислотой происходит частичная циклизация в диметилциклопентенон. Аналогичное явление наблюдалось ранее Назаровым с сотрудниками на других примерах [5]. Мы взяли для разгонки на колонке смесь кетонов, полученную при отщеплении метанола от метоксипроизводных, отвечающих изопропенилаллилкетону, в присутствии паратолуолсульфокислоты. Для перегонки пользовались колонкой с одиночными витками стеклянной спирали, эффективностью 25 теоретических тарелок (при обычном давлении), снабженную маностатом. Из кривых разгонок ясно видна возможность разделения этих кетонов на указанной колонке. В разгонку было взято 60 г смеси кетонов; были выделены следующие фракции:



Фиг. 1. Кривые разгонки смеси изопропенилаллилкетона и диметилциклопентенона: 1 — давление 31 мм; 2 — давление 39 мм



Фиг. 2. Кривая разгонки изопропенилаллилкетона; давление 42 мм

Фр. I — головная, собиралась до 71,5° при 39 мм; $n_D^{20,2}$ 1,4690; вес 8,5 г

Фр. II — изопропенилаллилкетон, т. кип. 71,5° при 39 мм; $n_D^{20,2}$ 1,4730; вес 18,2 г

Фр. III — промежуточная; $n_D^{20,2}$ 1,4690; вес 7,2 г

Фр. IV — диметилциклопентенон, т. кип. 79,4° при 39 мм; $n_D^{20,2}$ 1,4679; вес 6,7 г

Фиг. V — т. кип. 79,5—87,1°; $n_D^{20,2}$ 1,4572; вес 1,8 г

Остаток 14,0 г

Кривая разгонки представлена на фиг. 1.

Фр. II, изопропенилаллилкетон, была вновь перегнана на той же колонке. Основная фракция имела т. кип. 72,0° при 42 мм; $n_D^{20,2}$ 1,4738, d_4^{20} 0,8897 (фиг. 2).

Фр. IV, диметилциклопентенон, была также вновь перегнана на колонке. Основная фракция имела т. кип. 77,0—77,5° при 37 мм; $n_D^{20,2}$ 1,4670; d_4^{20} 0,9367.

Нахождение условий неполной циклизации изопропенилаллилкетона

Данные опытов сведены в табл. 3.

Таблица 3

№ опыта	Удельный вес фосфорной кислоты	Температура в °C	Время в час.	Результаты опыта
5	1,75	20	3	Циклизация не прошла
6	1,798	22—23	3	Циклизация прошла полностью
7	1,790	20	1	Циклизация не прошла
8	1,798	20—21	1,7	Циклизация прошла на 50%, судя только по показателю преломления

Неполная циклизация изопропенилаллилкетона в присутствии утяжеленной фосфорной кислоты

Опыт 9. При перемешивании мешалкой в трехгорлую колбу, содержащую 22,4 г изопропенилаллилкетона, осторожно вводилось 21,3 г утяжеленной на 8630 γ фосфорной кислоты (уд. вес 1,794). При этом колба охлаждалась ледяной водой и температура не превышала 7°. По окончании приливания фосфорной кислоты колба помещалась в водяной термостат. Температура в колбе поддерживалась в пределах 20—21° в течение 1 часа 45 мин. По истечении этого времени реакционная смесь выливалась в раствор бикарбоната, затем экстрагировалась эфиром и сушилась сульфатом магния. После перегонки с целью освобождения от смолы смесь продуктов реакции была разогнана на колонке. Всего для перегонки на колонке было взято 13,7 г; при этом выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 62,5—67,2° при 35 мм; 1,3 г
Фр. II, т. кип. 67,2—67,5° при 35 мм; 4,2 г

Фр. II, полученная при перегонке на колонке, представляет собой чистый изопропенилаллилкетон, $n_D^{20,1}$ 1,4730. Остаток перегнать на колонке не удалось. Он был перенесен в маленькую колбочку Фаворского и перегнан в вакууме. Вещество имело размытую температуру кипения

73—80° при 35 мм; n_D^{20} 1,4705 и, очевидно, представляло собой смесь изопропенилаллилкетона и диметилциклопентенона, в которой, судя по показателю преломления, содержалось 45% диметилциклопентенона.

Изопропенилаллилкетон был сожжен, вода сожжения была очищена принятым в лаборатории способом [6]. Избыточная плотность воды сожжения оказалась равной 15 γ. Рассчитанная избыточная плотность при обмене 2Н должна равняться 1040 γ. Смесь изопропенилаллилкетона (т. кип. 73—80° при 35 мм) также была сожжена. Избыточная плотнось этой воды оказалась равной 112 γ. Принимая во внимание процентный состав смеси кетонов, а также то, что изопропенилаллилкетон лишь в очень малой степени обогащен дейтерием, можно приблизительно рассчитать утяжеленность воды сожжения диметилциклопентеноновой фракции. Эта величина равна 215 γ.

Опыт 10. В опыт было взято 40,85 г изопропенилаллилкетона и 37,90 г утяжеленной на 8630 γ фосфорной кислоты. Прибавление фосфорной кислоты проводилось так же, как и в предыдущем опыте. Температура в течение опыта колебалась от 18 до 20,5°. Опыт продолжался 2 часа 25 мин. Затем реакционная масса была обработана так же, как и в предыдущем опыте. После отгонки эфира остаток был перегнан в вакууме. Он весь перегнался при температуре от 42 до 68° при 8 мм. Отогнанную смесь перегнали на колонке. После отгонки головной фракции было собрано 15,2 г изопропенилаллилкетона (I) с т. кип. 69,5—70,0° при 36 мм; n_D^{18} 1,4737. После маленькой промежуточной фракции (0,8 г) было собрано 3,5 г диметилциклопентенона (II) с т. кип. 75,2—76,5° при 35—36 мм; $n_D^{20,6}$ 1,4680.

Избыточная плотность воды сожжения изопропенилаллилкетона оказалось равна 32 γ. При обмене 2Н избыточная плотность должна была равняться 1110 γ. Избыточная плотность воды сожжения диметилциклопентенона равна 190 γ.

Циклизация изопропенилаллилкетона в присутствии дейтерофосфорной кислоты

Опыт 11. К 4,02 г изопропенилаллилкетона постепенно при перемешивании была прибавлена дейтерофосфорная кислота (уд. вес 1,76), утяжеленная на 91000 γ. Реакционная смесь находилась 3,5 часа при 20—21°. Обработка реакционной смеси проводилась, как в предыдущих опытах. Получившийся диметилциклопентенон был отогнан от смолы и перегнан из колбы Фаворского (т. кип. 45—46° при 9 мм; $n_D^{20,1}$ 1,4670). По константам можно считать, что циклизация прошла полностью. Избыточная плотность воды сожжения кетона оказалась равной 8290 γ. Рассчитанная величина при обмене одного атома водорода равна 7765 γ.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что диметилциклопентенон и изопропенилаллилкетон практически не обменивают своих атомов водорода на атомы дейтерия, находясь в контакте в течение 2 час. при 20° с утяжеленной фосфорной кислотой.

2. Показано, что при циклизации изопропенилаллилкетона в присутствии утяжеленной фосфорной кислоты (уд. вес 1,79) при 20° получающийся диметилциклопентенон в значительной степени обогащен дейтерием.

3. Показано, что при проведении циклизации изопропенилаллилкетона индивидуальной дейтерофосфорной кислотой получается монодейтеродиметилциклопентенон.

4. Из полученных экспериментальных результатов вытекает, что циклизация изопропенилаллилкетона сопровождается внедрением одного

атома дейтерия в молекулу образующегося диметилциклопентенона, что является доказательством того, что реакция циклизации, как это было предложено Назаровым, имеет межмолекулярный, ионный механизм.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
12.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Усп. хим. 20, 71 (1951); И. Н. Назаров, и И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 211 (1941); № 1, 65 (1944); И. Н Назаров и И. Л. Котляревский, ЖОХ 18, 896 (1946) и др.
2. И. Н. Назаров, Усп. хим. 20, 89 (1951).
3. K. F. Bonhoeffer, Trans. Faraday Soc. 34, 252 (1938), K. F. Bonhoeffer, O. Reitz, Z. phys. Chem., A 179, 135 (1937).
4. Л. В. Корчагин и М. А. Пионтковская, ЖФХ, 13, 1154 (1939); O. Reitz, J. Kopp, Z. phys. Chem. A 184, 429 (1939).
5. И. Н. Назаров и И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 529 (1946); И. Н. Назаров и Л. Н. Пинкина, ЖОХ 19, 1870 (1949).
6. А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, К. А. Печерская и З. Н. Парнес, Изв. АН СССР, ОХН № 6, 592 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 1

М. И. КАБАЧНИК и Т. А. МАСТРЮКОВА

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. О ДИАЛКИЛДИТИОФОСФАТАХ

Исследуя реакцию гептасульфида фосфора P_4S_7 со спиртами, мы нашли [1], что одним из продуктов ее являются диалкилдитиофосфаты $(RO)_2$ PSSH, полученные нами в виде бесцветных, перегоняющихся в вакууме жидкостей. Вещества эти известны уже около ста лет. Впервые они были получены еще в 1859 г. Кариусом [2] реакцией спиртов с пятисернистым фосфором, однако Кариус предложил неверное уравнение этой реакции. Позже Пищимука [3] проверил эту работу Кариуса и нашел, что диалкилдитиофосфаты являются практически единственными фосфорорганическими продуктами этой реакции; он предложил также правильное уравнение этой реакции [4]. В 1945 г. Мастин с сотрудниками [5] подтвердили строение диалкилдитиофосфатов, как отвечающее формуле $(RO)_2$ PSSH. Наконец, в последние годы диалкилдитиофосфаты и их соли были описаны в многочисленных патентах.

Все авторы, ранее получавшие диалкилдитиофосфаты, описали их как неперегоняющиеся сиропы, не анализировали их и характеризовали лишь в виде солей. Получение нами диалкилдитиофосфатов в виде перегоняющихся в вакууме бесцветных жидкостей заставило нас усомниться в тождественности диалкилдитиофосфатов, получаемых из сульфидов фосфора P_4S_7 и P_4S_{10}. Мы повторили реакцию декасульфида P_4S_{10} со спиртами и нашли, что в полном соответствии с данными Пищимуки диалкилдитиофосфаты являются главными продуктами ее. Однако и здесь образуются перегоняющиеся в вакууме бесцветные жидкости; поэтому их многократное описание как неперегоняющихся сиропов следует считать недоразумением. Таким образом, мы впервые получили эти вещества в чистом виде. Приводим таблицу свойств диалкилдитиофосфатов, полученных из сульфидов фосфора P_4S_7 и P_4S_{10} (табл. 1).

Таблица 1

Формула	Получено из	Т. кип. в °С	Давление в мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход в %
$(CH_3O)_2PSSH$	P_4S_{10}	62—63	4,5	1,2888	1,5343	73,2
$(C_2H_5O)_2PSSH$	P_4S_{10}	81—82	5	1,1654	1,5076	76,5
$(C_2H_5O)_2PSSH$	P_4S_7	97—98	12	1,1650	1,5105	15,4
(н. $C_3H_7O)_2PSSH$	P_4S_{10}	81,5—82,5	2	—	1,4986	75,0
(н. $C_3H_7O)_2PSSH$	P_4S_7	85—86	3	1,1040	1,4987	6,5
(изо-$C_3H_7O)_2PSSH$	P_4S_{10}	71—72	3	1,0911	1,4918	60,0
(изо-$C_3H_7O)_2PSSH$	P_4S_7	70,5—71,5	3	1,0913	1,4920	25,4

Совпадение констант диалкилдитиофосфатов, полученных из сульфидов фосфора P_4S_7 и P_4S_{10},— полное. Лишь дибутилдитиофосфат нам не удалось перегнать в вакууме. Потому мы выделили его в виде ртутной соли

с т. пл. 60—61°. Температуры плавления ртутных солей, приготовленных исходя из сульфидов P_4S_7 и P_4S_{10}, совпали; смешанная проба депрессии не дала. Точно так же совпали температуры плавления простых и смешанных проб и других солей, приготовленных, исходя из перегнанных диалкилдитиофосфатов из опытов с сульфидами фосфора P_4S_7 и P_4S_{10} (табл. 2).

Таблица 2

Формула	Т. плавления в °С		
	настоящая работа		Литературные данные
	из P_4S_7	из P_4S_{10}	
$[(CH_3O)_2PSS]_2Ni$	—	124—125	123° [6]
$[(C_2H_5O)_2PSS]_2Pb$	75—76	75—76	74° [3,5]
$[$(изо-$C_3H_7O)_2PSS]_2Pb$	130—131	130—131	—
$[$(н. $C_4H_9O)_2PSS]_2Hg$	60—61	60—61	61—62° [5]

Диалкилдитиофосфаты — бесцветные жидкости, сильно преломляющие свет и пахнущие сероводородом; они растворяются в органических растворителях, в щелочах, низшие — в воде. В водной и спиртовой среде они титруются как сильные одноосновные кислоты. Диалкилдитиофосфаты легко окисляются в щелочном растворе иодом с образованием соответствующих дисульфидов:

$$(RO)_2P(S)-S-S-P(S)(OR)_2$$

Мы получили дисульфиды с $R = CH_3$, C_2H_5, изо-C_3H_7. Это — кристаллические вещества, нерастворимые в воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция декасульфида P_4S_{10} со спиртами

В круглодонную колбу с двурогим форштоссом, соединенным с обратным холодильником, запертым хлоркальциевой трубкой, помещался безводный спирт, и к нему небольшими порциями присыпался сульфид фосфора. Низшие спирты реагируют энергично, реакция же бутилового спирта с декасульфидом фосфора P_4S_{10} требует нагревания. Смесь нагревалась на водяной бане до прекращения выделения сероводорода (для бутилового спирта на это требовалось до 7—8 час. нагревания). Затем, если нужно, реакционная смесь фильтровалась, после чего расфракционировывалась. Сначала под атмосферным давлением, а затем при 30—40 мм отгонялся спирт, после этого продукт реакции перегонялся в вакууме.

Диметилдитиофосфат. Взято 33,3 г P_4S_{10} и 24,0 г метилового спирта. Весь сульфид фосфора прореагировал почти без остатка. Получены фракции при 4,5 мм:

Фр. I, т. кип. 41—62°; 3,5 г
Фр. II, т. кип. 62—63°; 34,7 г (выход 73%)
Фр. III, т. кип. 63—71°; 5,1 г

Для фракции II: n_D^{20} 1,5343; d_4^{20} 1,2888; σ_{20} 38,87; найдено MR_D 38,13; вычислено MR_D 38,34.

Найдено %: P 19,51, 19,60; Парахор 306,1
$C_2H_7O_2PS_2$. Вычислено %: P 19,62; Парахор 303,0

Диметилдитиофосфат никеля $[(CH_3O)_2PSS]_2Ni$. К нейтрализованному раствору 3,16 г диметилдитиофосфата прибавлено 1,29 г хлористого никеля. Темный раствор упарен досуха. Никелевая соль отделялась от хлористого натрия перекристаллизацией из бензина. Получено 3,5 г диметилдитиофосфата никеля в виде ярколиловых блестящих листочков с т. пл. 124—125°. Литературные данные: т. пл. 123° [6].

Диэтилдитиофосфат. Взято 50,8 г P_4S_{10} и 69,0 г этилового спирта. Твердый остаток после реакции 3,2 г. Получено 65,1 г вещества с т. кип. 81,5—82,5° при 5 мм (выход 76,5%); n_D^{20} 1,5076; d_4^{20} 1,1654; σ_{20} 31,7; найдено MR_D 47,54; вычислено MR_D 47,58.

Найдено: Парахор 378,7
$C_4H_{11}O_2PS_2$. Вычислено: Парахор 379,8

Константы того же вещества, полученного из опыта с P_4S_7 (1): т. кип. 97—98° при 12 мм; n_D^{20} 1,5105; d_4^{20} 1,1650; σ_{20} 31,7.

Диэтилдитиофосфат свинца $[(C_2H_5O)_2PSS]_2Pb$. Получен, как описано ранее [1]. Т. пл. 75—76° (из спирта). Смешанная проба со свинцовой солью, полученной из P_4S_7 [1] и по Мастину [5], имеет т. пл. 75—76°.

Дипропилдитиофосфат. Взято 11,1 г P_4S_{10} и 12 г н. пропилового спирта. Остатка не было. Получено 16,1 г вещества (выход 75,0%) с т. кип. 81,5—82,5° при 2 мм; n_D^{20} 1,4986. Константы тиоэфира $(н.C_3H_7O)_2PSSH$, полученного в опыте с P_4S_7: т. кип. 85—86° при 3 мм; n_D^{20} 1,4987.

Диизопропилдитиофосфат. Приготовлен из 5,6 г P_4S_{10} и 6 г изопропилового спирта. Остатка не было. Получено 6,4 г диизопропилдитиофосфата с т. кип. 71—72° при 3 мм. Выход 60%; n_D^{20} 1,4918. Константы тиоэфира $[(изо\text{-}C_3H_7O)_2PSSH$, полученного в опыте с P_4S_7: т. кип. 70,5—71,5° при 3 мм; n_D^{20} 1,4920 [1].

Диизопропилдитиофосфат свинца $[(изо\text{-}C_3H_7O)_2PSS]_2Pb$. 4,28 г диизопропилдитиофосфата нейтрализованы едким натром по фенолфталеину. Раствор смешан с 3,79 г ацетата свинца. Получено 7,4 г белого творожистого осадка. После двух перекристаллизаций из спирта получено 5,1 г свинцовой соли в виде тонких белоснежных шелковистых иголок с т. пл. 130—131°. Температура плавления диизопропилдитиофосфата свинца, приготовленного тем же способом из опыта с P_4S_7[1], 130—131°. Депрессии температуры плавления смешанной пробы нет.

Найдено %: S 24,95; 25,17
$C_{12}H_{28}O_4P_2S_4Pb$. Вычислено %: S 25,00

Дибутилдитиофосфат ртути. Взято 11,1 г P_4S_{10} и 14,8 г н. бутилового спирта. Остатка не было. Темная реакционная смесь нейтрализовывалась 10%-ным едким натром; выделившийся небольшой маслянистый слой отделялся, водный слой промывался эфиром. Затем добавлялись 12 г сулемы; из водного раствора осаждалась ртутная соль в виде масла; она извлекалась эфиром, эфирный экстракт высушивался над хлористым кальцием. После испарения эфира получено 25 г соли с т. пл. 56—58°. После перекристаллизации из метилового спирта т. пл. 60—61°. Температура плавления той же соли, приготовленной из P_4S_7 [1], 60—61°; по Мастину [5]: 61—62°. Смешанные пробы депрессии температуры плавления не дали (60—60,5°).

Титрование диалкилдитиофосфатов

Все диалкилдитиофосфаты хорошо растворяются в избытке титрованной щелочи, избыток которой точно оттитровывается обратно. При титровании получены следующие результаты (табл. 3).

Таблица 3

Формула	Эквивалент	
	найден	вычислен
$(CH_3O)_2PSSH$	161,3; 161,2	158
$(C_2H_5O)_2PSSH$	188,8; 189,0	186
(н. $C_3H_7O)_2PSSH$	216,6; 216,7	214
(изо-$C_3H_7O)_2PSSH$	216,7; 217,5	214

Окисление диалкилдитиофосфатов иодом

Дисульфид $(CH_3O)_2P(=S)-S-S-P(=S)(OCH_3)_2$ получен следующим образом: 4,8 г диметилдитиофосфата растворялись в эквивалентном количестве водного раствора едкого натра. Добавлялся водный раствор 3,8 г иода в иодистом калии. Выпавший желтоватый осадок отфильтровывался, высушивался (4,5 г с т. пл. 48—49,5) и перекристаллизовывался из гексана. Получено 3,5 г (выход 74,3%) дисульфида с т. пл. 51 — 52°. Вещество растворимо в органических растворителях, но не растворимо в воде.

Найдено %: C 15,50; 15,32; H 3,61; 3,56; P 19,57; 19,59; S 40,20 ; 40,26
$C_4H_{12}O_4P_2S_4$. Вычислено %: C 15,29; H 3,82; P 19,74; S 40,76

Дисульфид $(C_2H_5O)_2P(=S)-S-S-P(=S)(OC_2H_5)_2$ приготовлен подобно предыдущему из 9,3 г диэтилдитиофосфата и 6,39 г иода. Дисульфид выпал в виде масла; оно было извлечено эфиром; эфирный раствор высушен над сульфатом натрия, и эфир испарен. Остаток закристаллизовался при охлаждении сухим льдом. Кристаллы отфильтрованы и хорошо промыты гексаном. Получено 4,3 г (выход 48%) кубических кристаллов. Вещество хорошо растворимо в органических растворителях и не растворимо в воде.

Найдено %: P 16,84; 16,89
$C_8H_{20}O_4P_2S_4$. Вычислено %: P 16,76

Дисульфид (изо-$C_3H_7O)_2P(=S)-S-S-P(=S)$(O изо-$C_3H_7)_2$ приготовлен, подобно предыдущим, из 8,5 г диизопропилдитиофосфата и 5 г иода в нейтральном водном растворе. Выпадает в виде бесцветного творожистого мелкокристаллического осадка. Выход сырого продукта 8,3 г (97,4%). После кристаллизации из этилового спирта — 7,05 г (82,75%), т. пл. 91—92°; она не меняется после повторной кристаллизации. Растворим в органических растворителях.

Найдено %: C 33,84; 33,74; H 6,53; 6,56; P 14,54; 14,48; S 29,28; 29,24
$C_{12}H_{28}O_4P_2S_4$. Вычислено %: C 33,80; H 6,57; P 14,55; S 30,05

Найдено *M*: 417; 434,9 (криоскопически в бензоле)
Вычислено *M*: 426

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены в чистом виде диалкилдитиофосфаты в виде перегоняющихся в вакууме жидкостей и исследованы некоторые их свойства.

2. Показано, что диалкилдитиофосфаты, образующиеся в реакции спиртов с сульфидами фосфора P_4S_7 и P_4S_{10},— тождественны.

3. Показано, что алифатические диалкилдитиофосфаты при окислении иодом образуют соответствующие дисульфиды.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
13.III.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР, ОХН. № 4, 727 (1952).
2. L. Carius, Lieb. Ann. 112, 190 (1859); 119, 291 (1861).
3. П. С. Пищимука, ЖРХО 44, 1406 (1912).
4. П. С. Пищимука, Укр. хим. ж. 1, 87 (1927).
5. J. W. Mastin, J. R. Norman, E. A. Weilmeunster, J. Am. Chem. Soc. 67, 1662 (1945).
6. L. Malatesta, R. Pizzotti, La chimica e l'industria 27, No. 12, 6 (1945).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 1

Т. В. ТАЛАЛАЕВА и К. А. КОЧЕШКОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. СОЕДИНЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

В то время как весьма часто описывались ароматические литийорганические соединения в растворах (главным образом эфирных, содержавших одновременно значительные количества галоидных солей лития, диарилов, мелко раздробленного лития и т. п.), имелся в литературе лишь единственный пример изолирования кристаллического ароматического литийорганического соединения [1] а именно фениллития:

$$(C_6H_5)_2Hg + 2C_2H_5Li \rightarrow (C_2H_5)_2Hg + 2C_6H_5Li. \qquad (1)$$

Между тем, более общие и более совершенные методы получения чистых кристаллических соединений представляют значительный интерес. Для проведения ряда тонких, например физико-химических исследований, изучения комплексообразования нам необходимы были индивидуальные кристаллические соединения или полученные из них чистые растворы.

Упомянутый выше метод (1) страдал двумя существенными недостатками: 1) при обменной реакции неизбежно образовывалась диэтилртуть, высокая токсичность которой хорошо известна; 2) получение чистого этиллития было основано на реакции диэтилртути и металлического лития. Поскольку нами был успешно разрешен вопрос о получении чистого кристаллического этиллития [2], нужно было решить задачу и о замене в этих обменных реакциях металлоорганических соединений ртути другими металлоорганическими (соответственно элементоорганическими) соединениями.

Описанные ранее в литературе [3] обменные реакции между элементоорганическими соединениями и алкиллитием не ставили себе целью выделение кристаллических литийорганических соединений (последние доказывались после карбонизации их растворов в виде карбоновых кислот), и задачей авторов было исследование относительной прочности связи между радикалами и соответствующими элементами. Между тем, как мы показали [2], эти обменные реакции могут быть широко и успешно использованы и для получения кристаллических литийорганических соединений. В этом отношении различные элементоорганические соединения представляют неодинаковую ценность. Так, например, реакции RLi с ароматическими бромидами имеют тот существенный недостаток, что обычно вторичная реакция (II) конденсации.

$$ArBr + RLi \rightleftharpoons ArLi + RBr; \qquad (I)$$

$$ArLi + RBr \rightleftharpoons ArR + LiBr \qquad (II)$$

ведет к образованию галоидных солей лития, растворимость которых в органических растворителях близка к получаемому ариллитию.

В нашей монографии [4], а также в работе, вышедшей в 1951 г. [2], мы подчеркнули как нежелательность нагревания, которое ускоряет реакцию конденсации, так и необходимость контроля над присутствием иона галоида в получаемых по этому методу ариллитиевых соединениях. Михайлов и Чернова [5] в своих более поздних работах, применяя наши приемы выделения ариллитиевых соединений в части арилбромидов,

не сослались на нашу работу, а также, к сожалению, не учли наших указаний по поводу отмеченных выше недочетов этой реакции.

Применяя в своей работе нагревание (или отмечая «энергичное разогревание» в случае получения комплексов), они создавали условия, благоприятные для реакции конденсации и образования примеси бромистого лития. Далее, при описании соединений (которые, очевидно, ими не изолировались и пускались или в реакцию или разлагались для анализа, прямо в приборе для фильтрования) нет никаких указаний, хотя бы на качественную пробу на ион галоида. Последнее замечание особенно относится к прямой реакции между бромбензолом и литием. Между тем, наличие примеси галоидных солей лития может существенно изменить их данные о литийарилах, эфиратах (или иных комплексах), так как создается возможность образования более сложных соединений.

Например, выделяющиеся из концентрированных эфирных растворов фениллития (полученного из бромбензола и лития) хорошо образованные кристаллы при анализе лишь на литий (титрование кислотой) могут быть приняты за моноэфират или диэфират фениллития. В действительности же выпадают тройные комплексы*, включающие LiBr [6] и по содержанию лития (титруемого кислотой) случайно близкие к формулам $C_6H_5Li \cdot (C_2H_5)_2O$ или $C_6H_5Li \cdot 2(C_2H_5)_2O$. Михайлов и Чернова [7], пропустив при анализе наличие бромистого лития, сделали неверное заключение о формуле своего эфирата. Кстати, авторы умолчали о том, что указание на комплексный характер неокрашенных литийорганических соединений впервые сделано нами [6].

Что же касается комплексной природы окрашенных литийорганических соединений, то, вопреки утверждению Михайлова и Черновой [7] о том, что «изучение окрашенных и проводящих электрический ток органических соединений щелочных металлов привело их к „открытию“ комплексной природы этого типа веществ», мы можем заметить, что этот принципиальный факт был известен еще 25 лет назад. В 1926 г. был выделен комплекс трифенилметиллития с двумя молекулами эфира (хороший анализ) [8]; известен и аммиакат $(C_6H_5)_3CNa \cdot NH_3$ [9]. Мы не допускаем мысли, чтобы Михайлов и Чернова не были знакомы с основной оригинальной литературой по литийорганическим соединениям, однако, описав [5] давно известный синтез диэфирата трифенилметиллития, они не сослались на первоисточник.

Нам представлялось более целесообразным идти к чистым кристаллическим ариллитиевым соединениям (не содержащим неизбежных примесей галоидных солей) путем известной реакции обмена «металл-металл» [3, 4]. Поскольку соединения свинца (вследствие токсичности) или олова (вследствие медленности реакции) оказались неудобными, мы остановились на сурьмяноорганических соединениях.

Для сурьмы (соответственно для висмута) реакция выражается следующим уравнением:

$$Ar_3Sb + 3C_2H_5Li \rightarrow 3ArLi + (C_2H_5)_3Sb$$

и выделение ArLi основывается на том, что исходное ароматическое соединение Ar_3Sb (или Ar_3Bi) растворимо в бензоле, вступающий с ними в реакцию этиллитий также растворим в бензоле, в то время как из двух получающихся продуктов только ариллитий выпадает из раствора и тем самым может быть изолирован от каких-либо примесей. Реакция течет в мягких условиях (температура не выше 30—40°), относительно медленно, с характерным, иногда довольно длительным индукционным периодом.

По этому методу были получены следующие кристаллические литийорганические соединения ароматического ряда: из сурьмянорганиче-

---

* Аналогичные, в известной мере, магнийорганическим комплексам, например $2\ ArLi \cdot LiBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$.

ских — *p*-толиллитий (выход 72—82%); *o*-толиллитий (выход 62%); *m*-толиллитий (выход 48%); фениллитий (выход 50%); *p*-бромфениллитий (выход количественный); *p*-хлорфениллитий (выход 45,8%), α-нафтиллитий (выход 46,4%). Интересно отметить, что в случае трифенилвисмута выделение фениллития не удается.

Обменная реакция между галоидными арилами (иодиды, бромиды)

$$ArX + C_2H_5Li \rightarrow ArLi + C_2H_5X$$

характеризуется гораздо большей быстротой процесса (в зависимости от радикала от нескольких секунд до нескольких часов), причем при комнатной температуре. В отличие от опытов с Ar_3Sb реакция начинается сразу. Во всех случаях, наряду с определением содержания лития, делался анализ и на присутствие иона галоида. Мы отмечаем, что получающиеся литийорганические соединения всегда содержали некоторое количество галоидных солей лития. При нагревании или длительной реакции примесь солей лития может быть довольно значительной.

По этой реакции получены следующие соединения: из иодорганических соединений — *o*-толиллитий (выход 53,6%), *m*-толиллитий (выход 30%), фениллитий (выход 52,1%). Из броморганических соединений: *p*-толиллитий (выход 66,0%), фениллитий (выход 78%), *p*-бромфениллитий (выход 76,1%), *p*-хлорфениллитий (выход 88,8%), *p*-бифениллитий (44,4%). Полученные кристаллические ароматические литийорганические соединения представляют собой неплавкие вещества (определение в капилляре, заполненном азотом), хорошо растворимые в абсолютном эфире, не растворимые в бензоле, гексане, петролейном эфире. На воздухе мы наблюдали воспламенение (с желтым пламенем) *p*-бромфениллития и *o*-толиллития; фениллитий обугливается и тлеет. Все соединения реагируют с водой со вспышкой и обугливанием.

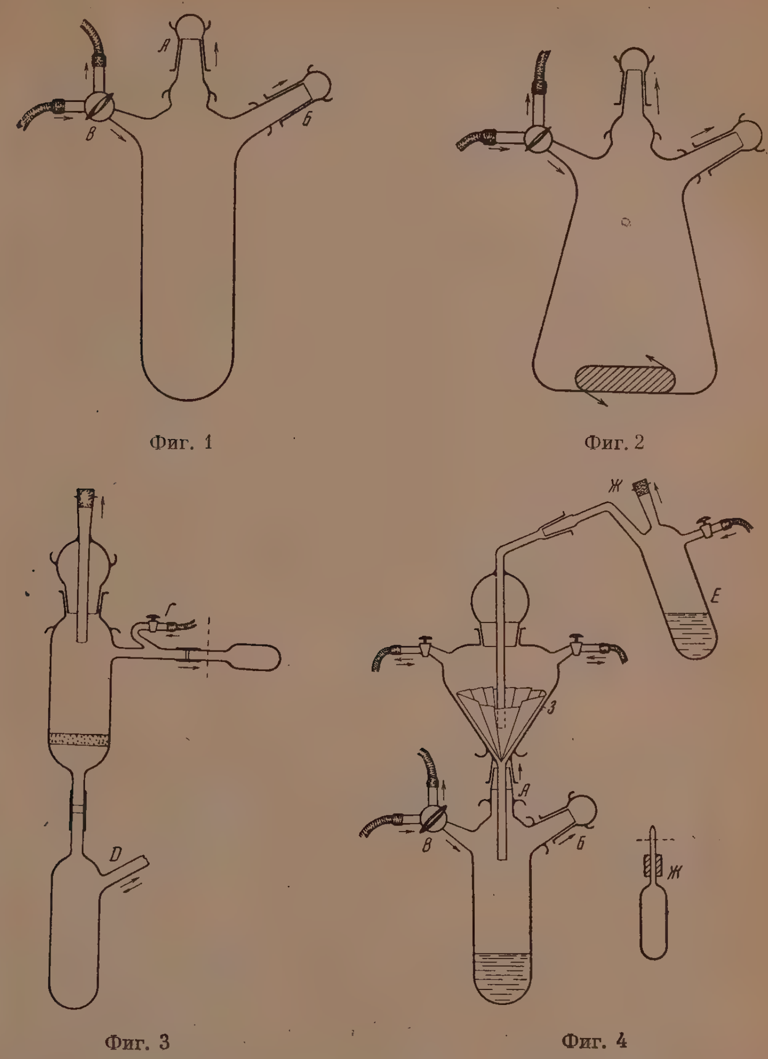
Крупные кристаллы *p*-хлорфениллития и α-нафтиллития, разлагаясь, на воздухе белеют с поверхности, но в течение нескольких минут продолжают давать качественную реакцию на ArLi с кетоном Михлера. Полученные выше соединения вступают в обычные реакции литийорганических соединений (например, смотри реакцию фениллития с бензофеноном и с четыреххлористым оловом, цветные реакции).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Учитывая чувствительность литийорганических соединений к влаге, углекислоте и кислороду воздуха, работа с ними проводилась в атмосфере сухого, чистого азота. Мы применяли азот из баллонов с содержанием кислорода не более 0,3%, который очищали, пропуская через 2 печи длиной 1 м с медной стружкой при 450° и 3 колонки такой же длины с твердым едким кали, хлористым кальцием и пятиокисью фосфора на стеклянной вате.

Для проведения реакций применялись приборы на нормальных шлифах, изображенные на фиг. 1 и 2. Верхние отводы приборов (узкий шлиф *А*) служили для приливания растворов и размешивания осадка, кроме того, в случае необходимости, к этому шлифу присоединялся и обратный холодильник. Боковые отводы приборов (более широкий шлиф *Б*) служили для присоединения прибора для фильтрования (фиг. 3), а также иногда капельной воронки. Шлифы смазывались силиконовой смазкой. Приборы перед употреблением тщательно сушились при 120° и охлаждались при пропускании тока азота. Боковой трехходовой кран приборов (фиг. 1 и 2,*В*) позволяет присоединить их к проходящему току азота, закрытому на выходе осушающей системой из V-образных трубок с пятиокисью фосфора на стеклянной вате, хлористым кальцием и серной кислотой. Последняя трубка служила для контроля скорости выхода азота. Через кран *В*, если это необходимо, могут быть последовательно присоединены к току азота до 6—8 приборов. Соединяют приборы толстостенным, эластичным

красным каучуком. Такая система присоединения позволяет держать прибор под небольшим давлением азота и при снятии крышечки шлифов *А* или *Б* (фиг. 1 и 2) на короткое время (реакционная смесь всегда защищена током азота).



Фиг. 1

Фиг. 2

Фиг. 3

Фиг. 4

Для фильтрования применялся прибор, изображенный на фиг. 3. После того как вещество перенесено полностью на фильтр, отъединяют первый прибор и верхний отвод прибора для фильтрования закрывают пробкой. Промывают осадок на фильтре 3—4 раза пентаном, отъединяют приемник фильтрата *Д*, присоединяя нижний конец прибора к осушающей системе (см. выше). Прибор поворачивают на бок (боковой отвод вверх) и постукиванием распределяют осадок по всей длине прибора. Сушат осадок в проходящем токе азота до тех пор, пока он не будет легко пере-ыпаться. Сушить осадок на фильтре, пропуская через него азот, не ре-комендуется. Сухое вещество запаивается в ампулы, присоединяемые к боковому отводу. Ампулы должны быть предварительно заполнены зотом (иначе возможно обугливание и разложение).

Растворение этиллития в бензоле проводится в приборе *E* (фиг. 4). Часто, особенно при больших навесках этиллития (3—4 г), получаются мутные растворы, их фильтруют в приборе *3* через обычный складчатый бумажный фильтр, предварительно высушенный над пятиокисью фосфора. Стрелками на всех рисунках изображено направление тока азота. Приборы такого типа применялись нами различных размеров. Приборы для реакций (фиг. 1 и 2) объемом от 15 до 500 мл; соответственно изменялся и объем прибора для фильтрования (фиг. 3 и 4). Все растворители должны быть чистыми и сухими (бензол, свободный от тиофена).

Получение *p*-толиллития

а) Из три-*p*-толилсурьмы [11]. В прибор с магнитной мешалкой (фиг. 2) помещают 82 мл раствора этиллития в бензоле, содержащего 1,61 г этиллития (0,042 мол.), приливают 10 мл горячего (35—40°) бензольного раствора три-*p*-толилсурьмы (3,9 г, 0,01 мол.). Заметного взаимодействия нет. Перемешивают в течение 6 час. при температуре 18—20°, затем — 14 час. при 30—35°. По истечении этого времени наблюдается резкое нарастающее помутнение раствора, через 5—10 мин. раствор совершенно не прозрачен от выделившегося мелкого белого осадка *p*-толиллития. Продолжают перемешивание при 30—35° еще в течение 40 час. Потом присоединяют в токе азота, к боковому отводу, прибор для фильтрования (фиг. 3), пропускают азот в течение 5 мин. и затем фильтруют под давлением азота. Белый очень мелкий осадок легко переносится на фильтр. Осадок промывают на фильтре 4 раза пентаном (по 15 мл), сушат в токе азота при 35—40° в течение 1 часа и запаивают в ампулы. Выход 72—82%, считая на взятую три-*p*-толилсурьму. Реакцию можно проводить в приборе (фиг. 1) без перемешивания. Выход того же порядка, но кристаллы получаются более крупные.

Найдено %: Li 7,26; 7,28

C_7H_7Li. Вычислено %: Li 7,08

При высыпании кристаллов *p*-толиллития на воздухе самовоспламенения не наблюдается, при соприкосновении с водой или спиртом идет разложение с сильным шипением, обугливанием, иногда с желтой вспышкой. *p*-Толиллитий неплавок, легко растворим в эфире, плохо в бензоле и гексане, дает обычную цветную пробу с кетоном Михлера. При проведении этой пробы с кристаллами *p*-толиллития в бензольном растворе необходимо подогреть смесь до кипения (из-за плохой растворимости литиевого соединения в бензоле).

б) Из три-*p*-толилвисмута. В прибор (фиг. 1) помещают 15 мл бензольного раствора этиллития (0,69 г; 0,019 мол.), приливают раствор 2,4 г (0,005 мол.) три-*p*-толилвисмута в 5 мл бензола [12]. При сливании растворов наблюдалось незначительное пожелтение. Реакционную смесь оставляют стоять при комнатной температуре. Примерно через месяц на стенках сосуда заметно появление отдельных крупных прозрачных кристаллов, количество которых увеличивалось постепенно. Затем раствор отфильтровывают, промывают 2 раза пентаном (по 10 мл), сушат и запаивают в ампулы. Полученные слегка желтоватые кристаллы весят 0,965 г, или 66,1%.

Найдено %: Li 7,09; 7,03

C_7H_7Li. Вычислено %: Li 7,08

в) Из *p*-бромтолуола. К 0,36 г (0,01 мол.) этиллития в 15 мл бензола приливают 1,7 г (0,01 мол.) *p*-бромтолуола в 5 мл бензола. При сливании изменений нет. Оставленный стоять на 1 сутки, раствор выделяет характерные крупные кристаллы *p*-толиллития наряду с небольшим мелким осадком. После обычной обработки получают 0,64 г *p*-толиллития (выход 66%), содержащего примесь бромистого лития.

Найдено %: Li 6,31; 6,32
C_7H_7Li. Вычислено %: Li 7,08

Получение *о*-толиллития

а) Из три-*о*-толилсурьмы. В обычных условиях (см. выше) из 15 мл бензольного раствора этиллития (0,69 г; 0,019 мол.) и 1,97 г (0,005 мол.) три-*о*-толилсурьмы в 10 мл бензола выделяют, после стояния при комнатной температуре в течение 2 недель, мелкий осадок *о*-толиллития (0,9 г, или 62%).

Найдено %: Li 6,95; 6,87
C_7H_7Li. Вычислено %: Li 7,08

б) Из *о*-иодтолуола. Из 0,36 г этиллития (0,01 мол.) в 17 мл бензола и 2,17 г (0,01 мол.) *о*-иодтолуола в 10 мл бензола выделяют очень мелкий белый объемистый осадок (при сливании легкое разогревание). После стояния в течение 30 мин. осадок отфильтровывают (фильтрование идет медленно), как обычно промывают пентаном и сушат. Проба на галоид положительная. Получают 0,62 г *о*-толиллития, или 53,6%.

Найдено %: Li 7,37; 7,12
C_7H_7Li. Вычислено %: Li 7,08

Получение *m*-толиллития

а) Из три-*m*-толилсурьмы. Берут 15 мл бензольного раствора, содержащего 0,69 г (0,019 мол.) этиллития и 1,97 г (0,005 мол.) три-*m*-толилсурьмы в 15 мл бензола. Раствор оставляют стоять при комнатной температуре в течение двух недель, после обычной обработки получают 0,7 г *m*-толиллития в виде мелкокристаллического белого осадка (выход 48%).

Найдено %: Li 6,92; 6,81
C_7H_7Li. Вычислено %: Li 7,08

б) Из *m*-иодтолуола. Берут 0,36 г этиллития (0,01 мол.) в 17 мл бензола и 2,17 г (0,001 мол.) *m*-иодтолуола в 10 мл бензола. После сливания растворов (небольшое помутнение) и стояния в течение двух суток получают 0,29 г *m*-толиллития в виде мелкого желтоватого порошка (выход 30%). На воздухе вещество темнеет, тлеет, со спиртом реагирует с желтой вспышкой. Проба на галоид положительна.

Найдено %: Li 6,73; 6,70
C_7H_7Li. Вычислено %: Li 7,08

Получение фениллития

а) Из трифенилсурьмы. Берут 0,75 г (0,021 мол.) этиллития в 15 мл бензола и приливают 2,25 г (0,007 мол.) трифенилсурьмы в 15 мл бензола. После 3-часового нагревания до слабого кипения (жидкость слегка желтеет) внезапно начинается выделение игольчатых белых кристаллов. Количество их быстро растет и через 10—15 мин. они пронизывают всю массу раствора. Нагревают еще 2 часа, затем охлаждают до комнатной температуры, фильтруют, промывают 4 раза пентаном и сушат. Выход 0,8 г, или 50%.

В другом опыте при взаимодействии 2,3 г этиллития с 5 г трифенилсурьмы в 50 мл бензола в тех же условиях выделение кристаллов отмечено уже через 30 мин. Выход фениллития 2,23 г, или 41%.

Найдено %: Li 8,28; 8,09
C_6H_5Li. Вычислено %: Li 8,27

Фениллитий представляет собой неплавкие белые иглы. При соприкосновении с воздухом тлеет, не загораясь (описанное в литературе самовоспламенение фениллития на воздухе следует приписать примеси в нем этиллития). Фениллитий при внесении в воду разлагается с сильным шипением и вспышками (желтого оттенка). Фениллитий плохо растворим в бензоле, петролейном эфире и очень хорошо в абсолютном эфире.

б) Из иодбензола. При сливании предварительно охлажденных до +5° растворов 0,36 г этиллития (0,01 мол.) в 17 мл бензола и 2 г (0,01 мол.) иодбензола в 10 мл бензола заметно небольшое разогревание и вся масса затвердевает (подобно тому, как это происходит по нашим наблюдениям при действии бензольного раствора *n*-бутиллития на дифенилртуть). Прибавляют небольшое количество изопентена, растирают осадок палочкой и фильтруют; промывают 3 раза пентаном (по 15 мл), сушат при 35—40°, получают 0,44 г мелкого осадка фениллития (выход 52,1%). Проба на галоид положительна.

Найдено %: Li 7,95; 8,00
C_6H_5Li. Вычислено %: Li 8,27

в) Из бромбензола. При сливании 0,36 г (0,01 мол.) этиллития в 15 мл бензола и 1,56 г (0,01 мол.) бромбензола в 5 мл бензола, после стояния в течение 2 час., появляется легкая муть, постепенно увеличивающаяся. Через 1 сутки выделяются характерные кристаллы фениллития. Для завершения реакции оставляют стоять еще на 1 сутки и затем обрабатывают, как обычно. Выход фениллития 0,65 г, или 78%. Как примесь вещество содержит бромистый литий. Следует отметить, что при оставлении реакционной смеси с выделившимися кристаллами фениллития на более длительный срок (более 1 месяца) наблюдается постепенное исчезновение характерного кристаллического осадка и выделение небольшого плотного мелкого белого осадка бромистого лития (резуль ат реакции конденсации).

Найдено %: Li 6,97; 7,03
C_6H_5Li. Вычислено %: Li 8,27

Получение тетрафенилолова. В круглодонную четырехгорлую колбу, соединенную с капельной воронкой, обратным холодильником, подводкой азота и мешалкой с ртутным затвором помещают под азотом 40 мл абсолютного эфира, в котором растворяют 1,57 г кристаллического фениллития. При перемешивании и наружном охлаждении льдом приливают 2 г бромного олова в 10 мл сухого бензола. До прибавления последней порции раствора бромного олова проба с кетоном Михлера положительна, после отрицательна. Нагревают при слабом кипении и перемешивании 2 часа. После обычной обработки выделяют 1,58 г тетрафенилолова, т. пл. 224—225°; выход 79%. В остатке после выделения $(C_6H_5)_4Sn$ пробой со спиртовым раствором азотнокислого серебра отмечено резкое почернение — наличие гексафенилдистаннана.

Получение трифенилкарбинола. Работу ведут в том же приборе. Наливают 25 мл абсолютного эфира, затем вскрывают ампулу с кристаллическим фениллитием (0,35 г; 1 мол.) и высыпают его через боковой отвод колбы во встречном токе азота. Кристаллы сейчас же переходят в раствор. В 20 мл абсолютного эфира растворяют 0,76 г (1 мол.) бензофенона. Прибавление бензофенона контролируют по качественной пробе с кетоном Михлера на присутствие фениллития. Всего до исчезновения качественной пробы прилито 18 мл, т. е. 0,72 г бензофенона. Реакционную смесь оставляют при перемешивании еще 1 час при комнатной температуре, затем после обычной обработки выделяют 0,65 г слегка сероватых кристаллов. Выход 70%, считая на вошедший в реакцию бензофенон. После перекристаллизации из спирта т. пл. 162°.

Получение *p*-бромфениллития

а) Из три-*p*-бромфенилсурьмы. К 30 мл бензольного раствора этиллития, содержащего 0,79 г этиллития (0,022 мол.), приливают под азотом теплый раствор 2,9 г три-*p*-бромфенилсурьмы (0,005 мол.) в 15 мл бензола (для полного растворения необходимо подогреть). При сливании растворов наблюдается небольшое пожелтение и помутнение. Раствор оставляют стоять при комнатной температуре. Через 30 мин. муть заметно увеличивается, через 1 час раствор совершенно не прозрачен и заполнен белым, взвешенным осадком, осадок постепенно оседает. Через 12 час. от начала реакции реакционный сосуд примерно на $^2/_3$ заполнен белым осадком, над ним прозрачный, почти бесцветный раствор. Осадок отфильтровывают, промывают 2 раза пентаном (по 15 мл) и сушат в токе азота при 40—45° в течение 1 часа. Полученный белый, очень мелкий, осадок запаивают в ампулы. Выход количественный.

Найдено %: Li 4,15; 4,16
BrC_6H_4Li. Вычислено %: Li 4,28

p-Бромфениллитий на воздухе моментально вспыхивает с желтым пламенем. Интенсивность вспышки подобна этиллитию. Небольшое количество кристаллов, внесенное под азотом в бензольный раствор кетона Михлера, после обычной обработки даст интенсивную зеленую окраску.

б) Из *p*-дибромбензола. Берут 0,18 г этиллития (0,005 мол.) в 10 мл бензола и 1,17 г *p*-дибромбензола (0,005 мол.) в 5 мл бензола. Сейчас же по сливании растворов наблюдается появление сильной мути, через 1 час выделяется значительное количество осадка. Оставляют стоять на 6 час., затем после обычной обработки выделяют 0,61 г *p*-бромфениллития (выход 76,1%). Проба на ион галоида положительна.

Найдено %: Li 4,91; 4,65
BrC_6H_4Li. Вычислено %: Li 4,28

Получение *p*-хлорфениллития

а) Из три-*p*-хлорфенилсурьмы. Берут 30 мл раствора этиллития (0,79 г; 0,022 мол.) и приливают раствор 2,28 г (0,005 мол.) три-*p*-хлорфенилсурьмы в 10 мл бензола. При сливании растворов появляется небольшое пожелтение. Оставляют раствор стоять при 18—20°. Примерно через час заметно появление мелких белых кристаллов на дне сосуда. После стояния в течение 3 суток количество кристаллов достигает максимума. Далее раствор отфильтровывают под азотом, промывают бензолом и пентаном, сушат в токе азота при 35—45° в течение 30 мин. Получают 0,8 г *p*-хлорфениллития; выход 45,8%.

Найдено %: Li 5,64; 5,82
ClC_6H_4Li. Вычислено %: Li 5,86

На воздухе вещество не горит, медленно белеет. Кристалл, пролежавший на воздухе ~2 мин. и побелевший с поверхности, еще дает после нагревания с бензольным раствором кетона Михлера и обычной обработки интенсивную зеленую окраску.

б) Из *p*-хлорбромбензола. Берут 0,36 г этиллития (0,01 мол.) в 17 мл бензола и 1,91 г *p*-хлорбромбензола (0,01 мол.) в 5 мл бензола. При сливании растворов изменений нет. После стояния в течение 1 суток выделяются крупные желтоватые кристаллы *p*-хлорфениллития. Получают 1,05 г *p*-хлорфениллития, выход 88,8%.

Найдено %: Li 5,60; 5,62
ClC_6H_4Li. Вычислено %: Li 5,86

Получение α-нафтиллития из три-α-нафтилсурьмы

К 75 мл бензольного раствора этиллития (1,47 г этиллития; 0,042 мол.) приливают взвесь 3,9 г три-α-нафтилсурьмы в 15 мл горячего бензола (0,01 мол.) [13]. Нагревают на водяной бане при 70—75°. Примерно через 5 мин. нагрева три-α-нафтилсурьма полностью переходит в раствор, который слегка желтеет. Через 1 час нагрева появляется муть, вскоре переходящая в осадок (небольшой). Продолжают нагрев еще 5 час.; увеличения количества осадка не наблюдается. Оставляют реакционную смесь стоять при комнатной температуре на 10 суток. На стенке сосуда заметны мелкие темные кристаллы. Раствор отфильтровывают, промывают 3 раза пентаном, сушат, запаивают в ампулы. Выделяют 2,18 г α-нафтиллития; выход 56,4%.

Найдено %: Li 5,26; 5,10
$C_{10}H_7Li$. Вычислено %: Li 5,18

α-Нафтиллитий на воздухе не горит, с водой реагирует с обугливанием (иногда с желтой вспышкой) и сильным шипением, растворим в абсолютном эфире, дает интенсивную цветную пробу с кетоном Михлера.

Получение *p*-бифениллития из *p*-бромбифенила

Берут 0,18 г этиллития в 10 мл чистого бензола (0,005 мол.) и 1,16 г *p*-бромбифенила (0,005 мол.) в 5 мл бензола. При сливании изменений нет. После стояния в течение 2 суток вся масса раствора пронизана крупными, белыми, матовыми кристаллами, срастающимися в пучки. Кристаллы отфильтрованы, промыты 2 раза по 10 мл пентана, высушены при 30—35°. Получен *p*-бифениллитий в виде мелкого белого порошка в количестве 0,35 г (выход 44,4%). Вещество содержит как примесь бромистый литий.

Найдено %: Li 3,91; 3,98
$C_{12}H_9Li$. Вычислено %: Li 4,33

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
10.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Schlenk, I. Holtz, Ber. 50, 262 (1917).
2. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, ДАН 77, 621 (1951).
3. Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений ртути, вып. 3, стр. 120, Изд. АН СССР, 1945, М.—Л.; К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, натрия, калия, рубидия и цезия, вып. 1, стр. 53, 56, 59, 63, 79, 80, 83, Изд. АН СССР, 1949, М.—Л.; К. А. Кочешков, Синтетические методы в области металлоорганических соединений олова, свинца и германия, вып. 5, стр. 121, 123, Изд. АН СССР, 1947, М.—Л.; К. А. Кочешков, А. П. Сколдинов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений сурьмы, висмута, ниобия и тантала, вып. 8, стр. 176, 189, Изд. АН СССР, 1947, М.—Л.
4. К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, натрия, калия, рубидия и цезия, вып. 1, стр. 79, Изд. АН СССР, 1949, М.—Л.
5. Б. М. Михайлов, Н. Г. Чернова, ДАН 78, 489 (1951); 84, 967 (1952).
6. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, ДАН 77, 621 (1951).
7. Б. М. Михайлов, Н. Г. Чернова, ДАН 78, 489 (1951).
8. A. Grosse, Ber. 59, 2652 (1926).
9. C. A. Kraus, R. Rosen, J. Am. Chem. Soc. 47, 2739 (1925).
10. М. Б. Михайлов, Н. Г. Чернова, ДАН 74, 939 (1950); 70, 237 (1950).
11. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, ЖОХ 16, 777 (1946).
12. Л. А. Житкова, Н. И. Шевердина, К. А. Кочешков, ЖОХ 8, 1839 (1938).
13. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, ЖОХ 16, 635 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953 № 1

Д. Н. АНДРЕЕВ и Л. Л. ЩУКОВСКАЯ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ОДНО- И ДВУХОСНОВНЫХ КИСЛОТ

Сложных кремнеорганических эфиров типа триалкилацилсиланов ($R_3SiOOCR'$) известно лишь четыре представителя. Все они являются производными уксусной кислоты и содержат в качестве спиртового остатка триметил [1, 2, 3], триэтил [4], три-н. пропил [5] и трифенилсилильные [6] радикалы. Получались они взаимодействием уксусного ангидрида с $R_3SiOC_2H_5$ или ацетата натрия с R_3SiCl. Сложные кремнеорганические эфиры двухосновных и высших одноосновных кислот до сих пор в литературе не описаны.

С целью изучения свойств сложных кремнеорганических эфиров в настоящей работе был предпринят синтез пяти представителей сложных эфиров двухосновных кислот и трех эфиров одноосновных высших кислот. В качестве метода синтеза был выбран путь прямого взаимодействия кислот с R_3SiCl, не применявшийся ранее, для получения эфиров типа $R_3SiOOCR'$ и $R_3SiOOC(CH_2)_x COOSiR_3$;

$$R_3SiCl + HOOCR' \rightarrow R_3SiOOCR' + HCl;$$
$$2R_3SiCl + HOOC(CH_2)_x COOH \rightarrow R_3SiOOC(CH_2)_x COOSiR_3 + 2HCl.$$

Реакции осуществлялись путем нагревания смеси компонентов в колбе, снабженной обратным холодильником и защищенной от действия влаги воздуха колонкой с P_2O_5.

Все полученные сложные эфиры представляли собой прозрачные бесцветные подвижные жидкости, отличавшиеся слабым своеобразным запахом, напоминающим слегка запах плесени. По своей склонности к гидролизу синтезированные эфиры заметно отличались от своих аналогов — органических сложных эфиров; все они легко омылялись разведенными растворами соды и поташа. Гидролиз некоторых кремнеорганических сложных эфиров двухосновных кислот быстро наступал даже под влиянием влаги воздуха, что легко можно было обнаружить по выпадению осадка твердой кислоты. Это обстоятельство не позволило в отдельных случаях определить удельный вес эфира.

Из пяти синтезированных эфиров двухосновных кислот исключительно быстро гидролизовались триметилсилиловый эфир азелаиновой кислоты и триэтилсилиловый эфир янтарной кислоты, почти полностью разлагавшиеся на воздухе по истечении 1—$1^1/_2$ час. Несколько большей устойчивостью отличался триметилсилиловый эфир адипиновой кислоты, заметный гидролиз которого наблюдался лишь через 15—18 час. Наиболее устойчивыми оказались триэтилсилиловые эфиры адипиновой и азелаиновой кислот. Начало гидролиза последнего можно было наблюдать лишь по истечении суток, а что касается первого эфира, то даже при добавлении к нему воды гидролиз наступал только через 1,5—2 суток.

На основании этих немногочисленных наблюдений преждевременно еще сделать какие-либо определенные выводы о влиянии молекулярного веса кислот и углеводородных радикалов, связанных с атомами кремния,

на устойчивость к гидролизу кремнеорганических сложных эфиров. Можно лишь отметить, на примере изученных эфиров адипиновой и азелаиновой кислот, что замена триметилсилиловых радикалов на триэтилсилиловые заметно повышает устойчивость сложных эфиров к гидролизу. В связи с невозможностью применить обработку растворами соды и поташа выделение эфиров в чистом виде достигалось повторными фракционировками при пониженных давлениях в токе сухого воздуха. В отдельных случаях удаление подмеси исходных кислот осуществлялось вымораживанием последних в растворе петролейного эфира. Физико-химические константы полученных эфиров приведены в таблице.

В связи с отсутствием принятой номенклатуры для кремнеорганических сложных эфиров синтезированным соединениям были даны названия по аналогии с соответствующими органическими соединениями.

Таблица

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °C	Давление в мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено*
1	$(C_2H_5)_3SiOOC_3H_7$	85—87	10	1,4250	0,8850	58,46	58,82
		83,5—85**	9	1,4245	0,8851	58,39	58,82
2	$(C_2H_5)_3SiOOC \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	92,5—93,5	10	1,4258	—	—	—
3	$(C_2H_5)_3SiOOC \cdot C_6H_{13}$	127,5—129	7	1,4303	—	—	—
4	$[(C_2H_5)_3SiOOC \cdot CH_2]_2$	172,5	10,5	1,4450	0,9518	96,90	96,99
5	$[(CH_3)_3SiOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2$	153—154	24,5	1,4275	0,9589	77,84	78,47*
6	$[(C_2H_5)_3SiOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2$	221—222	26	1,4475	0,9496	105,50	106,25
7	$[(CH_3)_3SiOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2CH_2$	180—181	23	1,4310	—	—	—
8	$[(C_2H_5)_3SiOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2CH_2$	240—241	22	1,4500	0,9438	118,65	120,14

* *MR* вычислялись по E. Warrick [8].
** Эфир получен, исходя из натриевой соли масляной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Триэтилсилиловый эфир масляной кислоты

а) Смесь 20 г (0,13 мол.) триэтилхлорсилана и 52 г (0,59 мол.) н. масляной кислоты нагревалась в течение 85 час. После двухкратной фракционированной разгонки в вакууме выделено 14 г (0,07 мол.) сложного эфира в виде бесцветной подвижной жидкости. Выход 52% от теории.

Найдено %: Si 13,89*; 13,92
$C_{10}H_{22}SiO_2$. Вычислено %: Si 13,86
Найдено эфирное число**: 263,0; 261,0
$C_{10}H_{22}SiO_2$. Вычислено эфирное число: 277,2

б) Смесь 37 г (0,25 мол.) триэтилхлорсилана, 93 г (0,75 мол.) сухой калиевой соли н. масляной кислоты и 300 мл сухого толуола нагревалась до кипения в течение 26 час. Толуольный слой отделялся от осадка фильтрованием, осадок промывался свежей порцией сухого толуола и присо-

* Определение кремния производилось минерализацией навески вещества нагреванием со смесью концентрированных серной и азотной кислот.
** Эфирное число определялось путем омыления навески вещества растворами щелочи в диэтиленгликоле [7].

единялся к основной порции фильтрата. После отгонки толуола остаток дважды фракционировался в вакууме. Выделено две фракции. Выход сложного эфира (при расчете на обе фракции) 90%.

Фр. I, т. кип. 80—81° при 10 мм; 18 г
Фр. II, т. кип. 83,5—85° при 9 мм; 27 г

Анализ фракции I

Найдено %: Si 12,88; 12,96

Анализ фракции II

Найдено %: Si 13,57; 13,53
$C_{10}H_{22}SiO_2$. Вычислено %: Si 13,86

II. Триэтилсилиловый эфир изовалериановой кислоты

Смесь 19 г (0,12 мол.) триэтилхлорсилана и 13 г (0,12 мол.) изовалериановой кислоты нагревалась 40 час. После отгонки частично непрореагировавшей исходной кислоты остаток обрабатывался на холоду 10%-ным раствором соды, водой, сушился безводным Na_2SO_4. В результате двухкратной фракционировки в вакууме выделена фракция с т. кип. 92,5—93,5° при 10 мм. Выход 26%.

Найдено %: Si 12,58
$C_{11}H_{24}SiO_2$. Вычислено %: Si 12,97
Найдено эфирное число: 251,0; 243,0
$C_{11}H_{24}SiO_2$. Вычислено эфирное число: 259,3

III. Триэтилсилиловый эфир энантовой кислоты

Смесь 19 г (0,12 мол.) триэтилхлорсилана и 16 г (0,12 мол.) энантовой кислоты нагревалась 40 час. Весь продукт реакции обработан раствором соды, промыт водой, высушен Na_2SO_4. При фракционировании были выделены: 9 г триэтилсиланола (т. кип. 157—158°; n_D^{20} 1,4300), 3 г гексаэтилдисилоксана (т. кип. 222—233°) и 2 г фракции с т. кип. 127,5—129° при 7 мм.

Анализ фракции с т. кип. 127,5—129°

Найдено %: Si 9,59; 9,45
$C_{13}H_{28}SiO_2$. Вычислено %: Si 11,48
Найдено эфирное число: 230,0; 236,0
$C_{13}H_{28}SiO_2$. Вычислено эфирное число: 229,5

IV. Ди-(триэтилсилиловый) эфир янтарной кислоты

Смесь 50 г (0,33 мол.) триэтилхлорсилана и 12 г (0,10 мол.) янтарной кислоты нагревалась 107 час. В колбе образовалась полужидкая темная масса. Не вступившая в реакцию кислота отделялась фильтрованием через воронку с пористой пластинкой и фильтрат подвергался фракционированию в вакууме. Во всех выделенных фракциях содержались примеси кристаллической кислоты. Для удаления этих примесей основная фракция с т. кип. 192—195° при 18 мм трижды промывалась 10%-ным раствором соды, водой и сушилась Na_2SO_4. При повторных фракционировках в вакууме были выделены: триэтилсиланол (т. кип. 54° при 10,5 мм; n_D^{19} 1,4330: найдено Si 21,43%; вычислено Si 21,10%) и янтарная кислота (т. пл. 180°; литературные данные т. пл. 183°), образовавшиеся за счет омыления полученного эфира, и небольшое количество фракции с т. кип. 172,5° при 10,5 мм.

Эфирное число фракции с т. кип. 172,5°
Найдено: 309,5; 310,5
$C_{16}H_{34}Si_2O_4$. Вычислено: 323,7

V. Ди-(триметилсилиловый) эфир адипиновой кислоты

Смесь 46 г (0,42 мол.) триметилхлорсилана и 25 г. (0,17 мол.) адипиновой кислоты нагревалась 60 час. Не вступившая в реакцию кислота отделялась фильтрованием без доступа влаги и фильтрат фракционировался в токе сухого воздуха. Была выделена фракция с т. кип. 144,5—146° при 19 мм, содержавшая небольшую примесь кристаллической кислоты. Для удаления последней фракция разбавлялась равным объемом петролейного эфира, охлаждалась до —15° и при этой температуре выпавшая в осадок кислота отфильтровывалась через стеклянный пористый фильтр № 3 без доступа влаги. При отгонке петролейного эфира вместе с последним отогнались остатки твердой кислоты. Выделено 14 г сложного эфира с т. кип. 153—154° при 24,5 мм. Выход 28%.

Найдено %: Si 17,60; 17,95
$C_{12}H_{26}Si_2O_4$. Вычислено %: Si 19,20

Результаты анализа дают заниженное содержание кремния, что следует объяснить тем, что образующийся при разложении эфира триметилсиланол (т. кип. 100°) при нагревании со смесью H_2SO_4 и HNO_3 мог частично испариться.

Найдено эфирное число: 394,0; 397,0
$C_{12}H_{26}Si_2O_4$. Вычислено эфирное число: 385,6

VI. Ди-(триэтилсилиловый) эфир адипиновой кислоты

Смесь 50 г. (0,33 мол.) триэтилхлорсилана и 30 г (0,2 мол.) адипиновой кислоты нагревалась 30 час. Выделение эфира производилось по методике, описанной в предыдущем опыте. Температура кипения эфира 221—222° при 26 мм.

Найдено %: Si 14,77
$C_{18}H_{38}Si_2O_4$. Вычислено %: Si 14,97
Найдено эфирное число: 300,5; 308,0
$C_{18}H_{38}Si_2O_4$. Вычислено эфирное число: 299,4

VII. Ди-(триметилсилиловый) эфир азелаиновой кислоты

Смесь 65 г (0,6 мол.) треметилхлорсилана и 38 г (0,2 мол.) азелаиновой кислоты нагревалась 92 час. В результате обработок, аналогичных двум предыдущим опытам, был выделен эфир с т. кип. 180—181° при 23 мм.

Найдено %: Si 16,0
$C_{15}H_{32}Si_2O_4$. Вычислено %: Si 16,84
Найдено эфирное число: 347,0
$C_{15}H_{32}Si_2O_4$. Вычислено эфирное число: 336,8

VIII. Ди-(триэтилсилиловый) эфир азелаиновой кислоты

Смесь 45 г (0,3 мол.) триэтилхлорсилана и 20 г (0,11 мол.) азелаиновой кислоты нагревалась 54 час. После трехкратной фракционировки в вакууме и вымораживания в условиях, аналогичных предыдущим опытам, было выделено 25 г эфира с т. кип. 240—241° при 22 мм. Выход 54%.

Найдено %: Si 12,76; 12,67
$C_{21}H_{44}Si_2O_4$. Вычислено %: Si 13,43
Найдено эфирное число: 282,0; 286,0
$C_{21}H_{44}Si_2O_4$. Вычислено эфирное число: 269,2

ВЫВОДЫ

1. Прямым взаимодействием триалкилхлорсиланов с предельными одно- и двухосновными кислотами получено восемь не описанных в литературе сложных кремнеорганических эфиров, в том числе пять представителей совершенно неизученного класса эфиров двухосновных кислот.

2. Установлено, что большинство синтезированных эфиров легко гидролизуются даже влагой воздуха, причем особой склонностью отличаются эфиры, содержащие триметилсилильные радикалы.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
20.III.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. R. O. Sauer, W. Patnode, J. Am. Chem. Soc. 67, 1548 (1945).
2. R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc. 68, 138 (1946).
3. H. A. Schuyten, J. W. Weaver, J. D. Reid, J. Am. Chem. Soc. 69, 2110 (1947).
4. A. Ladenburg, Ber. 5, 319 (1872); Ann. 164, 300 (1872).
5. C. Pape, Ber. 14, 1872 (1881); Ann. 222, 354 (1884).
6. F. S. Kipping, L. L. Lloyd, J. Chem. Soc. 79, 449 (1901).
7. Л. Н. Петрова и О. В. Шварц, Анализ синтетических душистых веществ. 1941, стр. 55.
8. E. Warrick, J. Am. Chem. Soc. 68, 2455 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 1

Д. Н. КУРСАНОВ, В. В. КОРШАК, С. В. ВИНОГРАДОВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 51. ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕННОЙ РЕАКЦИИ У ПОЛИЭФИРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЯЖЕЛОГО ИЗОТОПА ВОДОРОДА

Как это было установлено одним из нас совместно с другими исследователями [1], процесс поликонденсации не исчерпывается одной лишь реакцией взаимодействия конечных функциональных групп. Наряду с этой реакцией, приводящей к росту цепи, имеют место другие реакции, по большей части деструктивного характера, которые обязаны наличию в продуктах поликонденсации связей, способных легко разрываться под действием исходных веществ, а также других соединений аналогичной им химической природы. Такими деструктивными реакциями в случае полиэтерификации будут реакции ацидолиза и гликолиза [2], алкоголиза [3] и переэтерификации за счет эфирных связей [4]. В случае полиамидов к числу деструктивных реакций следует отнести реакции ацидолиза [5, 6], аминолиза [6] и переамидирования [7].

Реакция ацидолиза полиэфира была исследована одним из нас совместно с Голубевым [2] на примере взаимодействия полиэтиленадипината с адипиновой кислотой. При этом было найдено, что степень деструкции была прямо пропорциональна количеству взятой для ацидолиза кислоты. Аналогичная картина наблюдалась ранее при исследовании одним из нас совместно с Рафиковым [5] и Замятиной [6] реакции ацидолиза полигексаметиленадипинамида при действии адипиновой кислоты.

Алкоголиз полиэфира был исследован одним из нас совместно с Голубевым на примере реакции полиэтиленадипината с этиленгликолем, в результате которой наблюдалось также понижение молекулярного веса полиэфира [2]. Особенно ясно закономерности реакции алкоголиза были установлены Коршаком и Виноградовой на примере алкоголиза полигексаметиленсебацината при действии цетилового спирта [3]. Алкоголиз двух полиэфиров с различными молекулярными весами, имевшими концевые гидроксильные группы, наблюдал Флори [8]. Он установил, что в этом случае также имеет место падение молекулярного веса смеси.

Кинетика реакций ацидолиза и алкоголиза была исследована двумя из нас на примере модельных реакций подобного типа на низкомолекулярных веществах [9, 10]. Ацидолиз был исследован на примере взаимодействия этилстеарата с уксусной кислотой [9], при этом оказалось, что при 250° до 44% взятого в реакцию этилстеарата подвергается ацидолизу. Алкоголиз этилстеарата цетиловым спиртом, так же как и ацидолиз, сильно ускоряется при повышении температуры и при 183° равновесие устанавливается при превращении 61,5% исходного этилстеарата в цетилстеарат [10]. В реакции алкоголиза весьма сильное ускорение процесса вызывают кислоты, щелочи и соли некоторых металлов, в то время как ацидолиз очень мало ускоряется от прибавления кислоты [9, 10].

Однако, кроме таких обменных реакций, в которых участвуют концевые группы, возможно взаимодействие различных молекул полимеров друг

с другом за счет эфирных, амидных и т. п. достаточно полярных связей [11]. Подобные реакции также должны являться деструктивными и, очевидно, их роль в общем балансе процесса поликонденсации может быть весьма существенной [12]. Однако до сих пор еще никому не удалось доказать экспериментально наличие подобных реакций и потому об их значении в общем процессе можно говорить лишь предположительно. Предположение о существенном значении таких реакций было высказано одним из нас уже давно [13]. Кинетическое исследование обменной реакции этого типа было проведено двумя из нас на примере реакции переэтерификации этилстеарата и цетилацетата [14]. Оказалось, что эта реакция сильно ускоряется в присутствии кислых катализаторов; щелочные катализаторы несколько менее активны. Реакция может протекать и без катализаторов, однако процент превращения в этом случае значительно ниже: так, при 183° через 6 час. в присутствии серной кислоты достигается 54,5% превращения, а без катализатора — только 13,5%.

Данное исследование было предпринято с целью нахождения прямого экспериментального доказательства наличия обменных реакций переэтерификации, протекающих за счет эфирных групп в процессе поликонденсации. С этой целью мы остановились на новом методе, заключающемся в использовании соединений, содержащих меченый атом, а именно тяжелый изотоп водорода. В качестве такого меченого соединения нами был взят диэтиловый эфир 2,3-дидейтероянтарной кислоты, который мы заставляли взаимодействовать с полигексаметиленсебацинатом. Исследование продуктов этой реакции должно было дать однозначный ответ на вопрос о том, происходит ли взаимодействие двух эфиров друг с другом за счет их эфирных связей или нет. В том случае, если полиэфир, выделенный из реакции после взаимодействия с диэтиловым эфиром 2,3-дидейтероянтарной кислоты будет содержать дейтерий, можно считать доказанным наличие реакции обмена, протекающей по следующему уравнению:

$$\begin{array}{c} -\mathrm{O(CH_2)_6OOC(CH_2)_8CO} \;\vdots\; \mathrm{O(CH_2)_6OOC(CH_2)_8CO}- \\ + \\ \mathrm{C_2H_5O} \;\vdots\; \mathrm{OCCHDCHDCOOC_2H_5} \end{array} \rightarrow$$

$$\rightarrow -\mathrm{O(CH_2)_6OOC(CH_2)_8COOC_2H_5} + \mathrm{C_2H_5OOCCHDCHDCOO(CH_2)_6OOC(CH_2)_8CO}-$$

Однако при этом необходимо иметь уверенность, что диэтиловый эфир 2,3-дидейтероянтарной кислоты, не вступивший в реакцию, будет полностью отделен от полиэфира, так как только при этом условии можно говорить об однозначности полученного ответа. С этой целью была разработана специальная методика очистки полиэфира, позволившая почти полностью очищать его от эфира 2,3-дидейтероянтарной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные продукты

Диэтиловый эфир 2,3-дидейтероянтарной кислоты. Диэтиловый эфир 2,3-дидейтероянтарной кислоты получался гидрированием диэтилового эфира малеиновой кислоты водородом, обогащенным дейтерием в растворе этилацетата в присутствии палладиевого катализатора. Необходимый для этого водород, обогащенный дейтерием, получался электролизом щелочного раствора окиси дейтерия в воде. В U-образный электролизер помещался щелочной раствор дестиллированной воды (1,2 г едкого натра в 2 мл воды) и к нему было добавлено 2 мл окиси дейтерия. Сила тока не превышала 0,5 А. Полученный водород, обогащенный дейтерием, собирался в газометр, наполненный дестиллированной водой с небольшим содержанием медного купороса (раствор имел бледноголубой цвет).

10,6 г диэтилового эфира малеиновой кислоты и 15 мл этилацетата помещались в утку и туда же добавлялось ~4 мл палладиевого катализа-

тора, приготовленного по известному рецепту [15]. Утка промывалась сначала обыкновенным водородом и только после этого соединялась с газометром, наполненным водородом, обогащенным дейтерием. Между газометром и уткой помещалась склянка Дрекселя с плюмбитом натрия. Во время гидрирования утка непрерывно встряхивалась при помощи качалки. Гидрирование продолжалось до полного прекращения поглощения водорода, на что требуется около 5 час. Всего поглотилось около 1,5 л водорода, что лишь немного превышает количество, требующееся теоретически. После прекращения поглощения водорода отфильтровывают катализатор, промывают его небольшим количеством свежего этилацетата и полученный фильтрат перегоняют в вакууме и собирают фракцию, кипящую при температуре 94—95° при давлении 6 мм. В результате получено 15 г диэтилового эфира 2,3-дидейтероянтарной кислоты, что составляет 94,6% от теории. Наличие дейтерия в полученном эфире было определено сожжением и измерением плотности полученной воды поплавковым методом. Избыточная плотность воды оказалась равной 3000 γ, что соответствует 21% содержания дейтерия в полученном диэтиловом эфире янтарной кислоты, считая на водород каждой вновь образовавшейся в процессе гидрирования C — H-связи.

Полигексаметиленсебацинат. 10 г гександиола и 20,54 г себациновой кислоты (20%-ный избыток) помещают в конденсационную пробирку и нагревают в токе азота, очищенного предварительно от кислорода. Нагревание проводилось при постепенном повышении температуры: первые 7 час. при 180°, затем температура повышалась до 256° в течение 9 час. и включался вакуум в 2—3 мм. При этой температуре реакционная смесь выдерживалась 35 час. Полученный полиэфир для очистки растворялся в бензоле и после фильтрования высаживался петролейным эфиром. Полученный полигексаметиленсебацинат имел молекулярный вес, определенный по вязкости его бензольного раствора, равный 3400. Определение концевых групп показало, что они все являются карбоксильными.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Весьма существенным вопросом, подлежавшим предварительному выяснению, являлось установление возможности полного отделения диэтилового эфира 2,3-дидейтероянтарной кислоты от полиэфира после проведения реакции их взаимодействия. Необходимо было иметь полную уверенность в том, что весь диэтиловый эфир 2,3-дидейтероянтарной кислоты, который не вступил в реакцию, может быть удален из полиэфира и последний не будет содержать его в адсорбированном виде. Только в этом случае мы могли бы делать какие-то выводы на основании определения количества дейтерия в полиэфире после реакции с низкомолекулярным эфиром.

С этой целью навеска полиэфира расплавлялась и смешивалась с навеской диэтилового эфира 2,3-дидейтероянтарной кислоты. Полученная гомогенная смесь подвергалась различной обработке для удаления диэтилового эфира 2,3-дидейтероянтарной кислоты и полиэфир, очищенный тем или иным способом, тщательно высушивался, после чего сжигался и получившаяся в результате сожжения вода собиралась и определялась ее избыточная плотность.

Была проверена возможность очистки при помощи многократного экстрагирования полиэфира серным эфиром, для чего смесь, полученная из 1,75 г полиэфира и 0,54 г диэтилового эфира 2,3-дидейтероянтарной кислоты, многократно промывалась серным эфиром, затем оставлялась стоять на ночь под слоем серного эфира. На следующий день полиэфир был отфильтрован, высушен и сожжен. Избыточная плотность полученной воды оказалась равной 360 γ. Следовательно, этот способ очистки оказался неэффективным. Более удачным оказался способ очистки с применением

переосаждения полиэфира. Так, смесь, полученная из 2 г полиэфира и 0,8 г диэтилового эфира 2,3-дидейтероянтарной кислоты, растворялась в бензоле и осаждалась петролейным эфиром. Эта операция повторялась 5 раз. (В опытах, где переосаждение проводилось только 3 раза, избыточная плотность воды сожжения равнялась 45 γ.) Затем полиэфир многократно при встряхивании был обработан в течение 3 дней серным эфиром, отфильтрован и сожжен. Избыточная плотность воды сожжения оказалась равной 30 γ, т. е. в этом случае мы имели практически полную очистку полиэфира от диэтилового эфира 2,3-дидейтероянтарной кислоты. Разработанная методика очистки применялась нами при выделении полиэфира из реакции с диэтиловым эфиром 2,3-дидейтероянтарной кислоты. Следует отметить, что эти опыты показали, насколько прочно связываются низкомолекулярные примеси в случае их присутствия в высокомолекулярных соединениях и что экстракция является совершенно ненадежным методом освобождения от таких примесей.

Опыты по исследованию обменной реакции полигексаметиленсебацината с диэтиловым эфиром 2,3-дидейтероянтарной кислоты проводились следующим образом: в ампулу вносилась навеска полигексаметиленсебацината (4,02 г) и навеска диэтилового эфира 2,3-дидейтероянтарной кислоты (2,46 г) из расчета 1 моль дейтерированного эфира на основной моль (звено) полиэфира: $[-O(CH_2)_6OOC(CH_2)_8CO-]$. Ампула освобождалась от воздуха многократным промыванием азотом и последующей эвакуацией. Затем ампула запаивалась и помещалась в пары кипящего динила (т. кип. 250°). Нагревание продолжалось в течение 10 час. Продукт реакции подвергался очистке путем пятикратного переосаждения, как это было описано ранее, и затем сжигался. Избыточная плотность воды сожжения оказалась равной 347 γ. Во втором опыте, проведенном в таких же условиях, избыточная плотность воды сожжения оказалась равной 354 γ. Средняя избыточная плотность воды сожжения равна 350 γ.

Наличие дейтерия в полиэфире после нагревания, что следует из значительной избыточной плотности воды сожжения, является бесспорным доказательством того, что обменная реакция полигексаметиленсебацината и диэтилового эфира 2,3-дидейтероянтарной кислоты протекает за счет эфирных связей, так как только в этом случае дейтерированный эфир может входить в состав полиэфира, т. е. находится в химически связанном состоянии, и поэтому не может быть отделен физическими методами. Поскольку контрольные опыты показывают, что незначительное количество диэтилового эфира 2,3-дидейтероянтарной кислоты все же остается в полиэфире, как это видно из избыточной плотности воды сожжения, равной 30 γ, то следует принять, что избыточная плотность воды сожжения полиэфира после реакции, равная 320 γ, будет характеризовать величину обмена полиэфира с диэтиловым эфиром 2,3-дидейтероянтарной кислоты. Если бы обмен прошел полностью, на 100%, то избыточная плотность воды сожжения полиэфира после реакции равнялась бы 1000 γ. Следовательно, в нашем случае ~30% полиэфира вступило в обменную реакцию с диэтиловым эфиром 2,3-дидейтероянтарной кислоты.

ВЫВОДЫ

1. Исследована обменная реакция полигексаметиленсебацината с диэтиловым эфиром 2,3-дидейтероянтарной кислоты.
2. Доказано наличие обменных реакций в процессе полиэтерификации, протекающих за счет сложноэфирных связей.
3. Разработан удобный способ получения диэтилового эфира 2,3-дидейтероянтарной кислоты.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
4. IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, В. А. Замятина, Исследования в области высокомолекулярных соединений (Труды 6 конференции по высокомолекулярным соединениям), М.—Л., 1949, стр. 3.
2. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 379 (1949).
3. В. В. Коршак, С. В Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН № 6, 756 (1951).
4. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Изв. АН СССР, ОХН № 6, 642 (1948).
5. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. ДАН 48, 36 (1945).
6. В. В. Коршак, В. А. Замятина, ДАН 59, 909 (1948).
7. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, стр. 123, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950.
8. P. Flory, J. Am. Chem. Soc. 62, 1057 (1940); 64, 2205 (1942).
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР ОХН № 2. 179 (1951).
10. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР ОХН № 1, 63 (1951).
11. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, ЖОХ 19, 2109 (1949).
12. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, стр. 229, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950.
13. В. В Коршак, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН № 4, 412 (1948).
14. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН № 3, 334 (1951).
15. R. Mozingo, Org. Synth. 26, 77 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 1

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ, М. А. ПРЯНИШНИКОВА и К. А. ЖУКОВА

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ОСНОВНОСТЬ АТОМОВ АЗОТА В СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА α-АМИНОПИРИДИНА И ТИПА N-АЛКИЛ-α-ПИРИДОНИМИНА

Один из отличительных признаков соединений типа α-аминопиридина (I) и типа N-алкил-α-пиридонимина (II) как систем, заключающих амидиновую группировку атомов, состоит в том, что в своих устойчивых солях они функционируют в качестве однокислотных оснований:

—NHR N (I)   =NH N—R (II)

Таким образом, молекула потенциально двухкислотного основания (I) или (II) способна прочно удерживать лишь один протон. Это явление, как таковое, было удовлетворительно объяснено при помощи представления об индуктивной инактивации [1], но вопрос о том, какому именно из двух атомов азота принадлежит роль солеобразующего центра, до недавнего времени нельзя было считать решенным.

В 1947 г. один из авторов настоящего сообщения, Сеткина и Данюшевский, исходя из данных изучения спектров поглощения, пришли к заключению [2,3], что в солях соединений типа (I) протон связан с кольцевым атомом азота (показано на примере соли α′-аминоникотина). В основе этого вывода лежат следующие экспериментальные данные: а) максимум полосы поглощения α-аминопиридина (I) смещен в длинноволновую область по сравнению с таковым пиридина, примерно на 400 Å; б) кривые поглощения иодметилата диметиламинопиридина (III)

N —$N(CH_3)_3$ J (III)

и пиридина по положению максимумов поглощения почти идентичны; такое совпадение кривых наблюдается и в отношении пары — иодметилат аминопиридина (IV) и α-аминопиридин (I):

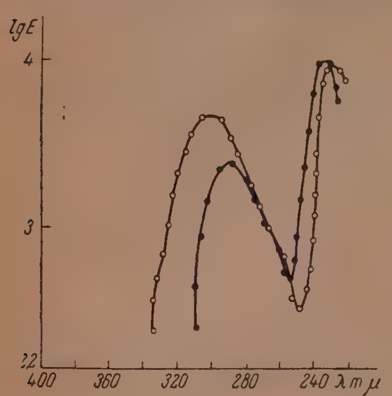
—NH_2 N(CH_3)J (IV)

Из этих фактов вытекало, что соли, относящиеся к типам (V) и (VI)

[C_5H_4N—$N(R_1)(R_2)H$] Анион, [C_5H_4NH—$N(R_1)(R_2)$] Анион

(V) (VI)

где R_1 и R_2, в частности, равны H, по своим спектрам поглощения должны явственно отличаться одна от другой, так как первая из них (V) с четырехковалентным внекольцевым атомом азота является аналогом иодметилата (III), между тем как вторая (VI)—аналогом иодметилата (IV).



Фиг. 1. •—•—•— α-аминопиридин в гептане; ○— ○—○ то же в 0,04 *N* соляной кислоте

Хлористоводородная соль α′-аминоникотина, представляющего собой замещенный α-аминопиридин, спектрально лишь незначительно отличается от самого α′-аминоникотина [3]. Это обстоятельство и послужило основой для приведенного выше вывода, касающегося строения указанной соли.

Спектры поглощения незамещенного α-аминопиридина, как это видно из наших данных (см. табл. 1) и данных, почерпнутых из литературы*, имеют одинаковый характер в ряде неводных растворителей; при замене их разбавленной соляной кислотой наблюдается лишь незначительное батохромное смещение (фиг. 1). Так как и в данном случае при образовании соли не наблюдается смещения в коротковолновую область, то вывод, касающийся α′-аминоникотина, может быть распространен и на α-аминопиридин — и здесь солеобразующим центром является кольцевой атом азота. В указанных отношениях свойства α-аминопиридина повторяют его продукты замещения в аминогруппе — α-(метиламино)-пиридин и α-(бензиламино)-пиридин (фиг. 2 и 3).

Можно полагать в связи с этим, что способность связывать протон посредством кольцевого атома азота присуща большинству оснований типа (I), где R может быть — H, алкил или аралкил; отклонения от этого правила, повидимому, могут иметь место в случаях, когда сказывается влияние пространственных факторов.

Соединения типа (II) представляют собой более сильные основания, чем соединения типа (I). Это, в частности, проявляется в том, что первые, в противовес вторым, образуют устойчивые при обычной температуре углекислые соли [4]. Сам по себе факт изменения силы основности, наблюдаемый в пределах каждой пары изомерных оснований (I) и (II), казалось возможным связать с возникновением нового центра солеобразования. В этом смысле и высказались Гольдфарб и Данюшевский [4], приписав роль солеобразующего центра в основаниях типа (II) внекольцевому двоесвязанному атому азота. Экспериментальные данные, приведенные в настоящей работе, подтверждают эту точку зрения.

---

* Данные, принадлежащие другим авторам, отмечены в графе 7 таблицы соответствующими ссылками на источники.

Таблица

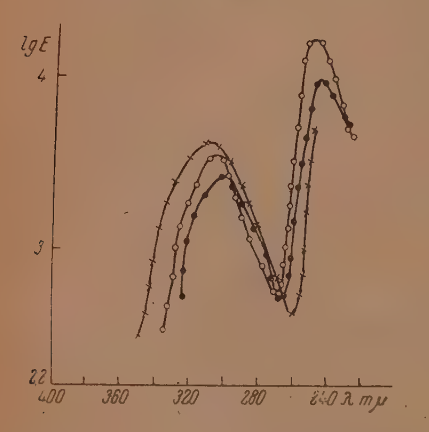
Вещество	Формула	max_1 λ в mμ	lg E	max_2 λ в mμ	lg E	Лит. источник
α-Аминопиридин:						
в гептане	α-пиридил—NH_2	290	3,4	234	4	
в эфире		298	~3,6	—	—	[5]
в диоксане		296	3,5	238	4,1	
в диоксане + вода *		295	3,7	238	4,1	
в этаноле		293	3,6	—	—	[2]
в 0,04 *N* соляной кислоте		301	3,7	233	3,9	**
α-(Метиламино)-пиридин:						
в гептане	α-пиридил—$NHCH_3$	298	3,4	244	4	
в эфире		300	3,7	—	—	[5]
в диоксане		303	3,5	245	4,2	
в диоксане + вода		305	3,3	245	4,2	
в этаноле		306	3,6	—	—	
в 0,04 *N* соляной кислоте		306	3,6	—	—	
в воде		302	3,4	238	4,0	
N-метил-α-пиридонимин:						
в гептане	=NH, N—CH_3	346	3,2	257	3,8	
в эфире		350	3,5	—	—	[5]
в диоксане		345	3,3	255	4,1	***
в диоксане + вода		346; 302	3,3; 3,4	250	3,8	***
в 0,04 *N* соляной кислоте		299	3,6	—	—	[3]
в этаноле		300	3,9	—	—	
α-(Бензиламино)-пиридин:						
в диоксане	α-пиридил—$NHCH_2C_6H_5$	306	3,4	247	4	
в диоксане + вода		307	3,5	246	4	
в 0,04 *N* соляной кислоте		309	3,7	238	4,1	
N-Бензил-α-пиридонимин:						
в гептане	=NH, N—$CH_2C_5H_6$	350	3,4	255	3,7	
в диоксане		353	3,5	257	3,8	
в диоксане + вода		305	3,6	237	3,8	
в 0,04 *N* соляной кислоте		300	3,7	—	—	
N-(β-оксиэтил)-α-пиридонимин:						
в диоксане	=NH, N—CH_2CH_2OH	350	3,5	258	4	
в диоксане + вода		305	3,6	235	3,7	
в этаноле		305	3,6	236	3,7	
в 0,04 *N* соляной кислоте		302	3,7	—	—	
в воде		303	3,6	238	3,6	

* Диоксан 70%; вода 30 %.
** См. также [9].
*** См. также [5].

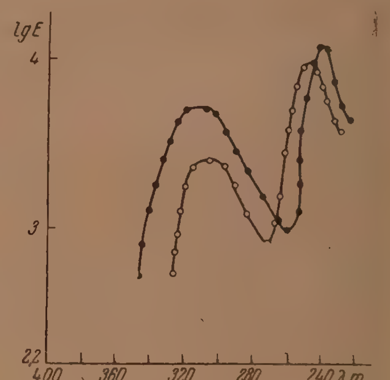
Таблица (продолжение)

Вещество	Формула	max₁ λ в mμ	lg E	max₂ λ в mμ	lg E	Лит. источник
1-Метил-3-(N-метил-α-пирролидил)-2-пиридонимин:	=NH; N–CH₃; N–CH₃					
в гептане		350	3,5	256	4	
в диоксане		350	3,6	258	4	
в диоксане + вода		305	3,7	240	3,7	
в 0,04 *N* соляной кислоте		310	3,7	235	3,8	
в воде		305	3,7	234	3,7	

Как видно из данных, приведенных в таблице, спектрально эти системы отличаются от систем типа (I) тем, что их максимумы полос поглощения сохраняют свое положение в каждой из двух групп растворителей — гептан, диоксан, эфир и этиловый спирт, соляная кислота, вода, но значительно смещаются при замене растворителя первой группы растворителем второй группы. Сеткина, Данюшевский и Гольдфарб, впервые изучившие спектры поглощения некоторых оснований типа N-алкил-α-пиридонимина, отметили подобного рода смещение при сравнении кривых поглощения N-метил-α-пиридонимина в гептане и спирте [2]; позднее Андерсон и Зеегер наблюдали такое явление при сравнении спектров поглощения указанного основания в безводном и водном диоксане [5].



Фиг. 2. •—•—•—α-(метиламино)-пиридин в гептане; ○—○—○—то же в диоксане; ×—×—то же в 0,04 *N* соляной кислоте



Фиг. 3. •—•—•— α-(бензиламино)-пиридин в 0,04 *N* соляной кислоте; ○—○—○—то же в диоксане

При этом, в связи с рассматриваемым вопросом, необходимо отметить то обстоятельство, что кривые поглощения пиридониминных систем в кислой среде по положению максимумов почти не отличаются от кривых поглощения аминопиридиновых систем (фиг. 4, 5, 6). Это может быть истолковано таким образом, что при взаимодействии первых с кислотой образуются структуры второго (аминопиридинового) типа:

$$\text{R-N(C}_5\text{H}_4\text{)=NH} + H^+ \rightarrow \text{R-N(C}_5\text{H}_4\text{)=}\overset{+}{N}H_2 \rightarrow \text{R-}\overset{+}{N}\text{(C}_5\text{H}_4\text{)-NH}_2$$

(VII)

В схеме, как видим, выражена та мысль, что протон присоединяется к внекольцевому атому азота, причем, вследствие одновременного перемещения двойной связи возникает соединение с бензоидной системой связей. При другом порядке присоединения протона (к кольцевому атому азота) образовался бы ион строения

$$\text{R(H)-}\overset{+}{N}\text{(C}_5\text{H}_4\text{)=NH}$$

с такой же как у исходного соединения типа (II) системой связей, спектрально неотличимый от последнего. В действительности же основания строения (II) дают в гептане или диоксане полосу с максимумом, лежащим при 3450—3500 Å, а в кислоте примерно при 3000 Å.

Мы можем сказать, исходя из изложенных данных, что внекольцевой атом азота молекулы основания типа (II) обладает бо́льшим сродством к протону, чем кольцевой атом, и, поскольку сродство к протону является критерием силы основания, говорить об относительной или сравнительной основности этих двух атомов. Здесь уместно будет отметить параллелизм в свойствах замещенных N-алкил-α-пиридонимина и собственно амидинов: согласно данным Шигорина и Сыркина [6] и в последних более основным является двоесвязанный иминный атом азота. Более сильно выраженная основность внекольцевого атома азота соединений типа (II), повидимому, в какой-то мере свя̀зана со способностью иона, образующегося при присоединении к ним протона, преобразовываться в энергетически более выгодную бензоидную систему (см. уравнение выше).

Судя по тому, что кривые поглощения в этаноле N-бензил-α-пиридонимина и изомерного α-(бензиламино)-пиридина [3], а также другой пары изомерных оснований — N-метил-α-пиридонимина и α-(метиламино)-пиридина совпадают (см. таблицу и [2]), можно придти к выводу, что такое преобразование имеет место при взаимодействии оснований типа (II) и со спиртами. Возникающие при этом системы строения (VIII) спектрально не должны отличаться от оснований типа (I)

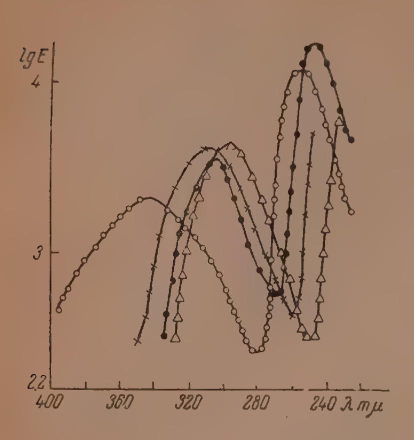
$$\text{R-N(C}_5\text{H}_4\text{)-NH}_2 \cdots \text{OR}$$

(VIII)

или солей строения (VII); это и обнаруживается при сравнении соответствующих кривых (см. таблицу и кривые на фиг. 7).

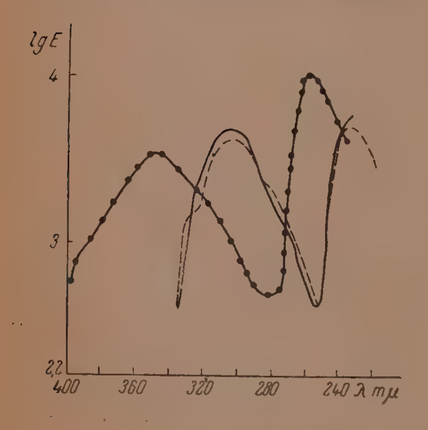
Таким образом, совпадение картин поглощения аминопиридиновых и α-пиридониминных систем в спирте, разбавленной кислоте и, как увидим, в воде может быть объяснено тем, что основания второго типа вступают во взаимодействие со средой. В этой связи следует отметить, что

приведенное в работе Гольдфарба, Данюшевского и Сеткиной [2,3] объяснение причин спектральной неотличимости соединений типа (I) и (II), основанное на заведомо ошибочном представлении о суперпозиции структур, неверно; как мы видели, спектры поглощения оснований

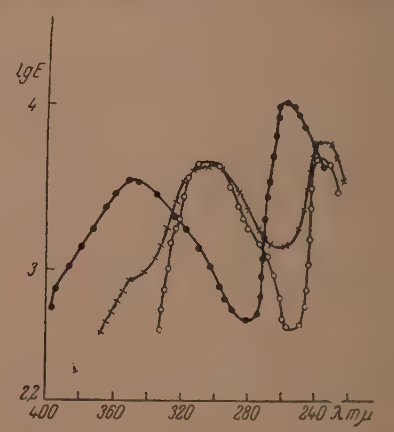


Фиг. 4. •—•— α-(метиламино)-пиридин в диоксане; ×—×— то же в 0,04 *N* соляной кислоте; ○—○—○ — N-метил-α-пиридонимин в диоксане; Δ — Δ — Δ — то же в 0,04 *N* соляной кислоте

Фиг. 5. ×—×—× — N-бензил-α-пиридонимин в диоксане; ○—○—○— то же в 0,04 *N* соляной кислоте; —— то же в диоксане + вода; •—•—•— α-(бензиламино)-пиридин в 0,04 *N* соляной кислоте



Фиг. 6. •—•— N-(β-оксиэтил)-α-пиридонимин в диоксане; — — — — то же в диоксане + вода; —— то же в 0,04 *N* соляной кислоте



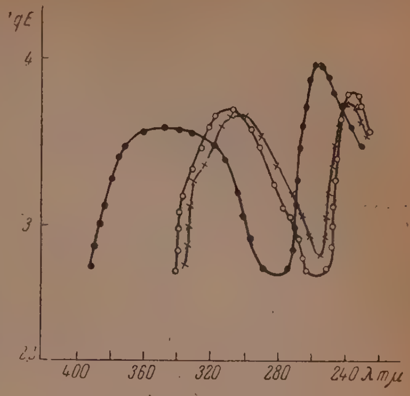
Фиг. 7. •—•— N-(β-оксиэтил)-α-пиридонимин в диоксане; ×—×— то же в этаноле ○—○— ○— то же в воде

второго типа в средах (диоксан, гептан и т.п.), не реагирующих с ними, резко отличаются от спектров поглощения оснований ряда α-аминопиридина.

Из данных, приведенных в таблице, и кривых на фиг. 5, 6, 7, 8, видно, что замещенные α-пиридонимины (II) дают полосы поглощения, характерные для аминопиридиновых систем, и в тех случаях, когда в качестве среды служит вода или водный диоксан. N-метил-α-пиридонимин, как это ранее было показано Андерсоном и Зеегер [5] и вновь подтверждено

нами, в водном диоксане дает, помимо характерной для него полосы с максимумом, лежащим при 3450 Å, вторую полосу, соответствующую системам типа α-аминопиридина. Таким образом, в этом случае мы имеем дело с равновесной системой [5]:

$$C_5H_4N(CH_3){=}NH + H_2O \rightleftarrows C_5H_4\overset{+}{N}(CH_3){-}NH_2 + OH^-.$$



Фиг. 8. •—•—•— 1-метил-3-(N-метил-α-пирролидил)-2-пиридонимин в диоксане; ×—×—×— то же в диоксане + вода; ○—○—○— то же в 0,04 *N* соляной кислоте

Первый длинноволновый максимум, отвечающий системам типа (II), обнаруживается не во всех случаях; это, может быть, связано с тем, что равновесие сильно смещено в сторону аминопиридиновой структуры.

α-Аминопиридин при взаимодействии с окисью этилена в спирте [7] или водном диоксане [8] образует N-(β-оксиэтил)-α-пиридонимин. В отсутствие воды или спирта реакция эта не происходит [8]. Учитывая это обстоятельство и принимая притом, что α-аминопиридин реагирует лишь в аминопиридиновой форме [2], Гольдфарб и Прянишникова предложили [8] следующую схему для процесса образования указанного основания:

$$C_5H_4N{-}NH_2 + \underset{O}{CH_2{-}CH_2} + H_2O \rightarrow \underset{\text{А}}{C_5H_4\overset{+}{N}(CH_2CH_2OH){-}NH_2\ OH^-} \rightleftarrows \underset{\text{Б}}{C_5H_4N(CH_2CH_2OH){=}NH} + H_2O$$

Попытка выделить основание А, как таковое, конечно, не могла бы привести к успеху; поэтому для подтверждения возможности протекания процесса согласно приведенной схеме необходимо было, по крайней мере, убедиться в наличии у основания Б способности при гидратации давать четвертичное основание строения А. Данные, приведенные в таблице, и кривая на фиг. 7 свидетельствуют о том, что в растворителях типа воды N-(β-оксиэтил)-α-пиридонимин дает полосу, характерную для аминопиридиновых систем, и, следовательно, реагируя с ними, образует четвертичное основание типа А.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Химическая часть работы

α-(Метиламино)-пиридин приготовлен по методу Чичибабина и Кнунянца [10]. Температура кипения дважды перегнанного продукта 92° при 11 мм; N-метил-α-пиридонимин получен по способу Чичибабина, Р. А. и А. А. Коноваловых [11], т. кип. 90° при 6 мм.

α-(Бензиламино)-пиридин приготовлен по способу Чичибабина и Кнунянца [12]. Продукт дважды перекристаллизован из спирта, после чего плавился при 94°. N-бензил-α-пиридонимин синтезирован по методу Чичибабина, Р. А. и. А. А. Коноваловых [11]; т. кип. 169° при 6 мм. N-(β-оксиэтил)-α-пиридонимин получен по способу Кнунянца [7]. Вещество трижды перекристаллизовано из абсолютного спирта, после чего оно плавилось при 127,5—128,5°.

1-Метил-3-(N-метил-α-пирролидил)-2-пиридонимин получен по способу Гольдфарба и Кондаковой [13]; очищался через карбонат. После выделения из этой соли был снова перегнан в вакууме, т. кип. 144—147° при 3 мм. α-Аминопиридин очищался перегонкой в вакууме и перекристаллизацией из гептана; т. пл. 57—58°.

Необходимые для определения спектров растворы готовились в условиях, предотвращающих попадание углекислоты и влаги из воздуха. Навески пиридониминов брались в микрокапиллярах, которые затем раздавливались под растворителем; воздух из колбы предварительно вытеснялся азотом.

2. Оптическая часть работы

Спектры фотографировались на средней модели спектрографа Хильгера. Дисперсия спектрографа в области 360— 44 mμ/mm, в области 250—12 mμ/mm. Источником света служила дуга между вольфрамовыми электродами. Кассета спектрографа 13 × 18 см. Пластинки изоорто, светочувствительность 400. Проявитель метолгидрохиноновый, фиксаж кислый. Спектры измерялись по методу мест равного почернения. Раздвоителем пучка света служил кварцевый ромб Гюфнера. Изменение интенсивности пучка сравнения осуществлялось при помощи вращающегося сектора. Места равного почернения отыскивались визуально. Шкала длин волн была проконтролирована при помощи спектра медной дуги. Каждый спектр измерялся несколько раз. Результат считался удовлетворительным, когда точки, установленные по последней фотографии спектра, хорошо укладывались на кривую, построенную по предыдущим фотографиям. Концентрация растворов исследованных соединений менялась в 10 и 100 раз.

Считаем своим долгом выразить глубокую благодарность проф. Э. В. Шпольскому за предоставление возможности провести оптическую часть работы в руководимой им Оптической лаборатории, а также за внимание и интерес к нашей работе.

ВЫВОДЫ

1. Методом сравнения спектров поглощения соединений ряда α-аминопиридина и ряда α-пиридонимина в разных средах показано, что роль солеобразующего центра в основаниях первого типа принадлежит кольцевому атому азота, а второго—внекольцевому атому азота.

2. Замещенные α-пиридонимина при растворении в разбавленной кислоте, спирте (или воде [5]) образуют структуры типа α-аминопиридиниевых солей.

Институт органической химии
Академии наук СССР
и
Педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
19.III.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. F. G. Mann a. J. Watson, J. Org. Chem. 13, 502 (1948).
2. Я. Л. Гольдфарб, О. Н. Сеткина и Я. Л. Данюшевский, ЖОХ 18, 124 (1948).
3. О. Н. Сеткина, Я. Л. Данюшевский и Я. Л. Гольдфарб, ЖОХ 18, 132 (1948).
4. Я. Л. Гольдфарб и Я. Л. Данюшевский, ДАН 79, 245 (1951).
5. L. C. Anderson, N. V. Seeger, J. Am. Chem. Soc. 71, 340 (1949).
6. Н. Д. Шигорин и Я. К. Сыркин, ЖФХ 23, 241 (1949).
7. И. Л. Кнунянц, ДАН 1, 7—8, 501 (1935).
8. Я. Л. Гольдфарб и М. А. Прянишникова, Изв. АН СССР, ОХН № 4, 457 (1951).
9. J. N. Ashley, Geo. L. Buchanan a. A. P. T. Easson, J. Chem. Soc., London, 60 (1947).
10. А. Е. Чичибабин и И. Л. Кнунянц, Ber. 61, 2215 (1928).
11. А. Е. Чичибабин, Р. А. и А. А. Коноваловы, ЖРФХО 53, 193 (1921).
12. А. Е. Чичибабин и И. Л. Кнунянц, Ber. 64, 2839 (1931).
13. Я. Л. Гольдфарб и М. С. Кондакова, ДАН 48, 511 (1945).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 1

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и Я. Л. ДАНЮШЕВСКИЙ

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ И ИХ СПОСОБНОСТЬЮ К ОБРАЗОВАНИЮ ПРОДУКТОВ ПРИСОЕДИНЕНИЯ С УГЛЕКИСЛОТОЙ

СООБЩЕНИЕ 2. ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИДИНА

Результаты изучения действия углекислоты на некоторые производные никотина, приведенные в первом сообщении [1], позволили нам придти к следующим выводам: 1) основания с пиридониминной системой связей строения *А* осаждаются углекислотой из их растворов в эфире или ацетоне, образуя относительно устойчивые при комнатной температуре соли, 2) изомерные им основания строения *Б* при комнатной температуре не осаждаются углекислотой из растворов в этих растворителях, 3) в упомянутых солях солеобразующим центром, повидимому, является внекольцевой, двоесвязанный атом азота, 4) продукты присоединения углекислоты к никотониминам представляют собой углекислые соли, а не карбаматы.

N — CH_3 = NH   N   R   N — CH_3 HN =   N   R

А

N — CH_3 — NHR   N   N — CH_3 RHN   N

Б

Представлялось целесообразным установить, в какой мере эти выводы могут быть отнесены к аналогичным производным ряда пиридина, в которых основные свойства связаны с наличием в молекуле лишь двух атомов азота амидиновой группировки атомов, и не подвержены влиянию третьего атома азота, имеющегося в молекулах оснований типа *А* и *Б*. Данные наших опытов, проведенных в таком плане, сведены в таблицу; для удобства они расположены таким образом, чтобы легко можно было сопоставить отношение к углекислоте каждой пары изомерных оснований.

Рассматривая результаты этих опытов, можно раньше всего констатировать, что, как и в случае соответствующих производных никотина, N-алкил- или аралкилзамещенные α-пиридонимина образуют устойчивые

при комнатной температуре углекислые соли. Из очень разбавленного эфирного раствора N-метил-α-пиридонимина, содержащего необходимое количество воды, осаждение соли начинается тотчас же после начала насыщения CO_2; полнота осаждения достигает примерно 90% * при комнатной температуре и может быть доведена до 94—95% путем снижения температуры до —10 —15°. Изомерный (II*a*) метил-α-аминопиридин (II) при комнатной температуре не осаждается даже из относительно концентрированного раствора; лишь при снижении температуры до — 30 —35° наблюдается помутнение раствора и образование небольшого слоя масла, которое на воздухе мгновенно отдает CO_2. Природу продукта, образующегося в этом случае, равно как и кристаллического соединения, получающегося при низкой температуре из α-аминопиридина (I), ввиду их крайней неустойчивости установить не удалось. Сообразуясь с другими данными, приведенными в таблице и в первом сообщении [1], можно лишь высказать предположение, что эти продукты не являются солями таутомерных, пиридониминных форм α-аминопиридина или метил-α-аминопиридина, так как соли последнего типа устойчивы при комнатной температуре. Отношения, имеющие место в случае пары (II) и (II*a*), наблюдаются также на изомерных основаниях (III), (III*a*) и (IV), (IV*a*).

Бензил-α-аминопиридин (III) не осаждается углекислотой при обычной температуре даже из 3%-ного раствора; при снижении же температуры выпадает не соль, а неизмененное основание. Между тем, изомерный ему N-бензил-α-пиридонимин начинает осаждаться углекислотой из ~2%-ного раствора в эфире при комнатной температуре; выход соли при этом достигает 30%, но путем снижения температуры до —10 —15° его можно довести до 95%. Диметиламинопиридин (IV) не осаждается из разбавленного эфирного раствора и относительно концентрированного эфирноацетонового раствора даже при снижении температуры до —50°. Изомерный ему N-метил-α-пиридонметилимин (IV*a*) образует при комнатной температуре устойчивую соль с выходом до 80%, если осаждение производится из эфирного раствора, и ~57% при осаждении из ацетона.

Поскольку в последнем случае возможность образования карбамата (карбамината) исключена и образование продукта присоединения происходит с участием воды, можно считать установленным, что он представляет собой углекислую соль. Подобного рода заключение можно сделать по соображениям аналогии и в отношении других устойчивых продуктов присоединения углекислоты к основаниям, охарактеризованным в таблице. Следует в связи с этим отметить как характерное свойство этих продуктов присоединения — их способность растворяться в воде.

Из сказанного видно, что если при насыщении углекислотой эфирного раствора основания не выпадал осадок, то нами это расценивалось как признак неустойчивости соли при данных условиях. Можно полагать, что в рассматриваемых случаях основным фактором, определяющим картину эксперимента, является именно степень устойчивости соли, а не ее растворимость. Вообще говоря, карбонаты N-алкилзамещенных α-пиридонимина практически не растворяются даже во влажном эфире; при нагревании карбоната N-бензил-α-пиридонимина (III*a*) с эфиром в раствор переходят лишь следы основания, получившиеся вследствие разложения соли. Растворимость карбонатов изомерных N-алкилзамещенных α-аминопиридина прямым путем определить не удается, так как при комнатной температуре подобные соли недоступны. Однако, судя по тому, что аминопиридиновая структура, как бензил-α-аминопиридин (III), менее растворима в эфире, чем изомерная пиридониминная структура (III*a*), можно полагать, что растворимость соли основания (III) в эфире во всяком случае

---

* Выходы, указанные здесь и ниже в тексте, характеризуют собой количество соли, полученной при насыщении углекислотой раствора той концентрации, которая указана в таблице.

не превышает растворимости соли основания (III*a*). Мы видели, что при комнатной температуре из раствора бензил-α-пиридонимина (III*a*) при насыщении двуокисью углерода выпадает соль, между тем как в этих же условиях раствор (III) остается без изменения; таким образом, весь ход рассуждений приводит нас к выводу, что карбонат бензил-α-аминопиридина при комнатной температуре не образуется или неустойчив.

В свете изложенного выше становится понятным отношение к углекислоте соединений (V), (VI) и (VII). Первые два основания, относящиеся к ряду N-алкил-α-пиридониминов, осаждаются из эфирного или ацетонового раствора с образованием устойчивых карбонатов, соединение же (VII), представляющее собой ацильное производное метил-α-аминопиридина, и соединение (VIII) не образуют солей даже при очень низкой температуре.

Наличие в молекуле α-аминопиридина и его производных амидиновой группировки атомов проявляется в некоторой сумме свойств, позволяющих четко разграничить области оснований этого типа и оснований ряда β-аминопиридина. Хорошо известен, например, тот факт, что устойчивые соли α-аминопиридиновых оснований содержат один, а не два эквивалента кислоты. Причина этого явления, по мнению Манна [2], лежит в индукционном эффекте, вызванном положительным зарядом на атоме азота, присоединившем протон кислоты; при этом, однако, остается открытым вопрос о том, какой именно из двух атомов азота α-аминопиридиновой системы является солеобразующим центром. Исходя из данных изучения спектров поглощения ряда производных пиридина и никотина, мы и Сеткина [3] пришли к заключению, что протон присоединяется к двоесвязанному кольцевому атому азота (показано на примере соли α′-аминоникотина). Используя эти и некоторые новые данные [4], можно показать, что молекула N-алкил-α-пиридонимина связывает протон посредством внекольцевого атома азота:

$$\underset{\underset{R}{|}}{N}\text{-цикл}{=}NR_1 + HA = \left[\underset{\underset{R}{|}}{N}\text{-цикл}{-}N\begin{matrix}H\\ R_1\end{matrix}\right]A$$

Учитывая этот факт, представляло интерес проследить отношение к углекислоте ряда замещенных α-пиридонимина, основная функция коих ослаблена путем введения в амидиновую группировку электроотрицательного радикала. Один из представителей этого ряда N-метил-α-пиридонацетилимин (IX) осаждается при пониженной температуре из эфира и ацетона в виде масла, отдающего углекислоту при комнатной температуре. Таким образом, ослабление основных свойств, вызванное введением в молекулу N-метил-α-пиридонимина (II*a*) ацетильной группы, является еще недостаточным для того, чтобы образовавшееся соединение было лишено способности осаждаться углекислотой (из ~1,0%-ного раствора в эфире) при температуре, близкой к 0°.

Как мы видели выше, при образовании соли N-алкил-α-пиридонимина протон присоединяется к внекольцевому (а не к кольцевому) атому азота молекулы. Одна из причин этого явления, повидимому, лежит в том, что лишь такой порядок присоединения обеспечивает образование соединения с энергетически выгодной бензоидной системой связей (см. уравнение выше). Представляется вполне возможным, что этот последний фактор играет существенную роль и при взаимодействии кислоты с N-алкил-α-пиридоном, т. е., что и в этом случае процесс стимулируется образованием стабильной бензоидной системы. Совершенно ясно, что такого рода

система может получаться лишь путем присоединения иона водорода к атому кислорода молекулы N-алкил-α-пиридона:

$$\text{C}_5\text{H}_4\text{N(R)}{=}\text{O} + \text{HA} = \left[\text{C}_5\text{H}_4\text{N(R)}{-}\text{OH}\right]\text{A}$$

Эта точка зрения на строение солей N-замещенных α-пиридона [5] находит себе подтверждение в данных Спеккера и Гавроша [6] по изучению спектров поглощения N- и O-замещенных α-пиридона. Интересно в связи со сказанным отметить, что солянокислая соль N-метил-α-пиридона дает [7, 9], подобно α-пиридону [8], окраску с хлорным железом.

Исходя из всех этих соображений, представлялось целесообразным включить в число исследуемых соединений N-метил-α-пиридон. Действительно, образование в этом случае устойчивого карбоната могло бы служить новым подтверждением предположенного строения соли, но, конечно, если бы карбонат оказался неустойчивым, то это еще не могло бы явиться основанием для того, чтобы приведенная формула была признана неудовлетворительной.

N-метил-α-пиридон описан как сильное основание, поглощающее из воздуха углекислоту [7 и 9]. Наши наблюдения (см. таблицу) не согласуются с такой характеристикой этого соединения: при насыщении углекислотой раствора его в эфире или в смеси эфира с ацетоном не наблюдается образования осадка или мути даже при снижении температуры до —50°. Для нас остается неясным, какие условия должны быть соблюдены для того, чтобы, подобно Фишеру и Хуру [9], можно было наблюдать образование соли при пропускании двуокиси углерода в эфирный раствор N-метил-α-пиридона.

В связи с тем, что солеобразующим центром молекулы α-пиридонимина является внекольцевой атом азота, следовало ожидать, что влияние арильного радикала (в смысле понижения устойчивости углекислой соли) обнаружится явственнее в случае, когда он будет связан с этим, а не с кольцевым атомом азота. Однако на соответствующим образом подобранных соединениях N-этил-α-фенилпиридонимине (XII) и N-фенил-α-этилпиридонимине (XI) мы не могли констатировать заметного различия в их отношении к углекислоте. Следует в связи с этим отметить что, наблюдение осаждаемости фенилзамещенных α-пиридонимина, вообще, затруднено, так как продукты присоединения с углекислотой выпадают очень медленно и в виде масла. Исключение в этом отношении представляет N-метил-α-фенилпиридонимин (XIII), образующий кристаллический карбонат, лишь постепенно теряющий углекислоту; данные анализа последнего, хотя и не вполне совпадают с вычисленными по формуле, но близки к ним.

Более четкая картина влияния арильного радикала наблюдается на двух других замещенных α-пиридонимина, именно, на N-бензил-α-фенилпиридонимине (XV) и N-фенил-α-бензилпиридонимине (XV*a*). Второе из этих оснований осаждается углекислотой из эфирного раствора в виде маслообразного продукта присоединения уже при комнатной температуре, между тем как первое выпадает в неизмененном виде при пониженной температуре.

Влияние второго радикала, непосредственно не связанного с внекольцевым атомом азота замещенного α-пиридонимина, на степень устойчивости соли можно проследить путем сравнения результатов опытов действия углекислоты на N-метил-α-фенилпиридонимин (XIII) и N-фенил-α-фенилпиридонимин (XVI).

Таблица *

№ соединения	Основание	Растворитель	Колич. вещества на 100 мл растворителя в г	Предел снижения температуры в °C	Осаждение		Степень устойчивости продукта присоед. при комн. температуре	Реакция с Ba^{++} и HCl	Найдено в %		Вычислено в %	
					Р	Р+H_2O			C	H	C	H
(I)	N, NH_2	Э	1,5; 2,0	—40 —50	Кр. ос.	Кр. ос.	НУ	+				
(II)	N, $NHCH_3$	Э	20,0	—30 —35	—	Масло	НУ	+				
(IIa)	N, =NH, CH_3	Э	1,0; 2,0	Комн.	—	Кр. ос.	У	+	44,65	6,31	44,68	6,38
		А	1,0; 2,0	Комн.		Кр. ос.	У	+	44,72	6,51	$C_6H_8N_2H_2CO_3 \cdot H_2O$	
		ЭА	2,0	Комн.		Кр. ос.	У	+				
		Д	2,0	Комн.		Кр. ос.	У	+				
		П	2,5	Комн.		Кр. ос.	У	+				
(III)	N, $NHCH_2C_6H_5$	Э	1,0; 3,0	—15 —25	—	Исх. осн.						
		А	10,0	—5	—	—						
(IIIa)	N, =NH, $CH_2C_6H_5$	Э	1,5; 4,0	Комн.		Кр. ос.	У	+				
		А	1,5	Комн.		Кр. ос.	У	+	63,07	5,73	63,41	5,69
									63,44	5,78	$C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2CO_3$	

(IV)	N, $N(CH_3)_2$	Э Э и А 1 : 1	3,0 14,0	—50 —50	— —	— —						
(IVa)	N, $=NCH_3$, CH_3	Э А	1,6 1,3	Комн. Комн.	— —	Кр. ос. Кр. ос.	У У	+ +	47,23 47,56	6,89 6,71	47,52	6,93
											$C_7H_{10}N_2 \cdot H_2CO_3H_2O$	
(V)	N, $=NCH_2C_6H_5$, CH_3	Э А	1,7; 2,0 1,5; 5,0	Комн. 0—10	— —	Кр. ос. Кр. ос.	У У	+ +	60,30 60,52	6,38 6,50	60,43	6,47
											$C_{13}H_{14}N_2 \cdot H_2CO_3H_2O$	
(VI)	N, $=NH$, $CH_2—CH_2—OH$	А	1,1	Комн.	—	Кр. ос.	У	+	48,23 48,31	6,08 6,14	48,00	6,00
											$C_7H_{10}N_2O \cdot H_2CO_3$	
(VII)	N, $—N$, CH_3, COC_6H_5	Э А и Э 2 : 1	14,6 7,0	—40 —50 —40 —50	—	Исх. осн. —						
(VIII)	N, $—NHC_6H_5$	А	7,0	—35	—	Исх. осн.						

Таблица * (продолжение)

№ соединения	Основание	Растворитель	Колич. вещества на 100 мл растворителя в г	Предел снижения температуры в °C	Осаждение		Степень устойчивости продукта присоед. при комн. температуре	Реакция с Ba^{++} и HCl	Найдено в %		Вычислено в %	
					Р	Р+H_2O			C	H	C	H
(IX)	=$NCOCH_3$; N; CH_3	Э А	1,0 6,0	+3— +5 —30 —45	—	Масло Масло	НУ НУ	+ +				
(X)	=O; N; CH_3	А А и Э 1:1	10,0 5,0	—50 —50	—	— —						
(XI)	=NC_2H_5; N; C_6H_5	Э		—10—12		Масло	НУ	+				
(XII)	=NC_6H_5; N; C_2H_5	Э	10,0; 20,0	—35	—	Смесь масла и кр. ос.	НУ	+				

(XIII)	пиридиновое кольцо $=NC_6H_5$, N—CH_3	Э	1,5; 2,0	—25—40		Кр. ос.	У	+	62,16	6,14	63,41	5,69
		А	1,0; 8,0	—25—40	•	Кр. ос.	У	+	61,89	6,07	$C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2CO_3$	
(XIV)	пиридиновое кольцо $=NC_3H_7$, N—C_6H_5	Э	1,0	Комп.	—	Масло		+				
(XV)	пиридиновое кольцо $=NC_6H_5$, N—$CH_2C_6H_5$	Э	2,5	—0—5	—	Исх. осн.						
		Э и А 3 : 1	2,5	—50		Исх. осн.						
(XV*a*)	пиридиновое кольцо $=NCH_2C_6H_5$, N—C_6H_5	Э	1,0	Комп.		Масло		+				
(XVI)	пиридиновое кольцо $=NC_6H_5$, N—C_6H_5	Э	1,0	—50		Исх. осн.						
		Б и Э 2 : 3	4,0	—40		Исх. осн.						
		А	3,0	—40 —50		Исх. осн.						

* Данные об аппаратуре и постановке опытов см. в первом сообщении [1]. Концентрации растворов задавались таким образом, чтобы аминопиридиновое основание находилось в более благоприятных для осаждения условиях; в некоторых случаях, однако, нельзя было получать раствор желаемой концентрации ввиду ограниченной растворимости основания. Вода вводилась в количестве 1—2 моля, считая на взятое основание. При низких температурах часть ее вымерзала, но это не изменяло картины осаждения. Продолжительность пропускания двуокиси углерода варьировалась от $1/2$ час. до нескольких часов в зависимости от наблюдаемой скорости осаждения.

Сокращения: Р — сухой растворитель; Э — эфир; А — ацетон; Д — диоксан; ЭА — этилацетат; П — пиридин; Б — бензол; — не осаждается; кр. ос. — кристаллический осадок; полужирным шрифтом — быстрое, светлым шрифтом — медленное осаждение; У — устойчив; НУ — неустойчив, на воздухе быстро разлагается с выделением CO_2; + — положительная; Исх. осн. — исходное основание.

В заключение авторы считают нужным подчеркнуть, что, поскольку степень устойчивости продуктов присоединения углекислоты могла быть установлена лишь приблизительно и наблюдение картины осаждения в ряде случаев было затруднено, выводы, сделанные на основании приведенных данных, могут служить лишь для общей качественной характеристики отношений к углекислоте замещенных α-пиридонимина и их изомеров из ряда α-аминопиридина.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что некоторые замещенные α-пиридонимина осаждаются при комнатной температуре углекислотой из их растворов в эфире или ацетоне.

2. Установлено, что продукты присоединения углекислоты к основаниям, упомянутым в п. 1, устойчивы при комнатной температуре и представляют собой углекислые соли этих оснований.

3. Основания ряда α-аминопиридина при комнатной температуре не осаждаются углекислотой из их растворов в эфире или ацетоне.

4. Введение фенильного или ацетильного радикала в амидиновую группировку N-метил (или бензил)-α-пиридонимина не влечет за собой потери способности соединения осаждаться углекислотой.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
23.II.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Л. Гольдфарб и Я. Л. Данюшевский, ДАН 79, 245 (1951).
2. F. G. Mann a. J. Watson, J. org. Chem. 13, 502 (1948).
3. О. Н. Сеткина, Я. Л. Данюшевский и Я. Л. Гольдфарб, ЖОХ 18, 132 (1948).
4. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Прянишникова и К. А. Жукова, Изв. АН СССР, ОХН № 1, 145 (1953).
5. R. Elderfield, Heterocyclic Compounds, 1, 438, N. Y., 1950.
6. H. Specker u H. Gawrosch, Ber. 75, 1341 (1942).
7. K. Neundlinger u. M. Chur, J. prakt. Chem. 89 [2], 466 (1914).
8. E. Späth, Monatsh. 40, 26 (1919).
9. O. Fischer u. M. Chur, J. prakt. Chem. 93 [2], 367 (1916).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 1

М. И. КАБАЧНИК и Т. А. МАСТРЮКОВА

К ТЕОРИИ ТАУТОМЕРНОГО РАВНОВЕСИЯ

СООБЩЕНИЕ 3. ВОПРОС О ПСЕВДОМЕРИИ. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ДИАЛКИЛТИОФОСФИТОВ

I

Недавно одним из нас было показано, что прототропное таутомерное равновесие относится к протолитическому кислотоосновному типу. В равновесии находятся две кислоты, образующие один и тот же анион, и растворитель или другое основание — переносчик протона, присутствующее в растворе. Константа таутомерного равновесия равна отношению констант ионизации таутомерных форм в данном растворителе S [1,2].

В проблеме таутомерии имеет важное значение вопрос о влиянии положения и скорости установления равновесия на течение химических реакций. Здесь особенно интересны равновесные смеси с сильно смещенным в одну сторону положением равновесия, которые образуются в случае, когда формы резко отличаются по константам ионизации: положение равновесия смещено в сторону менее кислой формы и притом тем сильнее, чем больше различие в константах ионизации.

Мы исследовали химические свойства подобной таутомерной пары кислот на примере диалкилтиофосфитов (I) и (II)

$$(RO)_2P(=S)H \ (I) \rightleftarrows (RO)_2P{-}SH \ (II)$$

недавно синтезированных нами из гептасульфида фосфора и спиртов [3]. Диалкилтиофосфиты являются сернистыми аналогами диалкилфосфитов (III) и (IV). Вопросы таутомерии последних

$$(RO)_2P(=O)H \ (III) \rightleftarrows (RO)_2P{-}OH \ (IV)$$

и их химические свойства подробно изучались и обсуждались многими химиками, особенно А. Е. Арбузовым и его учениками [4]. Общее мнение таково, что таутомерное равновесие диалкилфосфитов сильно смещено в сторону формы (III). Поскольку различие в кислых свойствах таутомерных форм в случае диалкилтиофосфитов должно быть бо́льшим, чем у их кислородных аналогов, то и равновесие должно быть в бо́льшей мере смещено в сторону формы (I).

Нам хотелось найти такие химические превращения диалкилтиофосфитов, которые однозначно указывали бы на участие в реакции формы (II). Мы полагали, что по мере того как она будет расходоваться, равновесие должно будет постоянно возобновляться, пока весь диалкилтиофосфит

не вступит в реакцию, характерную для формы (II). В частности, форма (II) должна была обусловить разнообразные реакции присоединения к диалкилтиофосфитам: серы, одногалоидных солей меди, галоидных алкилов и др., столь характерные для соединений трехвалентного фосфора [5] и вовсе не свойственные производным пятивалентного фосфора. Однако диалкилтиофосфиты не вступили ни в одну из упомянутых реакций присоединения. Из свойств, которые можно было бы приписать наличию формы (II), мы нашли одно — способность диэтилтиофосфита к образованию металлических производных (натриевых, серебряных), строению которых, по всем данным, соответствует формула (V):

$$\begin{matrix} C_2H_5O \diagdown & \\ & P - S - Na \\ C_2H_5O \diagup & \end{matrix}$$

(V)

Однако оказалось, что натриевые соли (V) по своему отношению к воде не соответствуют солям относительно сильной кислоты, каковой должна быть форма (II): они мгновенно гидролизуются водой. Полученные результаты привели нас к представлению, что при сильно смещенном равновесии, каким должно быть равновесие (I) $\rightleftarrows$ (II), проявление химических свойств формы (II) почти полностью подавлено, в силу малости, повидимому, ее действующей концентрации. Однако такой вывод противоречил общепринятому представлению о псевдомерии.

II

Понятие о псевдомерии было введено в науку в конце прошлого века после работ Байера над изатином [6]. Оно соответствовало явлению, при котором вещество, известное в виде только одной формы, например изатин, образует два ряда производных, соответствующих по строению двум возможным таутомерным формам.

Позже, с утверждением представления о том, что таутомерия есть не что иное, как равновесная изомерия,— явление, открытое Бутлеровым [7] задолго до появления понятия о таутомерии, под псевдомерией стали понимать такие предельно смещенные, но быстро устанавливающиеся таутомерные равновесия, при которых концентрация одной из форм столь мала, что ее не удается измерить какими-либо обычными химическими или физическими методами («неизмеримо малые», «исчезающе малые» и т. д. концентрации), но, благодаря высокой реакционной способности этой формы и быстроте установления равновесия, именно она вступает в определенные химические реакции и образует, таким образом, свой ряд производных.

Такое представление о псевдомерии ввел, повидимому, Кнорр [8]. Особенно последовательно его развили Ингольд и Торп [9]; оно получило широкое распространение. Высказывалось даже мнение, что положение равновесия $A \rightleftarrows B$ может быть «каким угодно» [10] и все же можно трактовать превращение A в B' в духе псевдомерного перехода

$$A \rightleftarrows B \rightarrow B',$$

стоит только допустить достаточно большие скорости превращений.

С некоторых пор все случаи, когда вещество, фактически известное в виде только одной формы, образует тем не менее два ряда производных, стали объяснять посредством представления о псевдомерии. Такая крайняя точка зрения принята, например, в книге Бекера «Таутомерия» [11].

Насколько ошибочно это последнее обобщение, показали недавние работы Несмеянова, Луценко, Сазоновой и др. Они нашли, что образование двух рядов производных может иметь место и при полном отсутствии таутомерных отношений. Так, α-меркурированные альдегиды и кетоны, имеющие кетонное строение (VI)

$$\underset{(VI)}{ClHg-\overset{|}{CH}-\overset{|}{C}=O} \qquad \underset{(VII)}{\overset{|}{CH}=\overset{|}{C}-OHgCl}$$

и не способные к обратимому превращению в ртутные производные соответствующих энольных форм (VII), способны, смотря по природе действующего реагента, давать и С- и О- производные, например (VIII) и (IX) [12]:

$$\underset{(VIII)}{(C_6H_5)_3C-CH_2-CHO} \qquad \underset{(IX)}{CH_2=CH-O-C(C_6H_4NO_2)_3}$$

Далее, стереоизомерные (цис-транс) магниевые (литиевые, натриевые) еноляты некоторых кетонов (X) и (XI), неспособные обратимо превращаться в соответствующие кетонные металлоорганические формы (XII) (это следует из того, что стереоизомеры в изучаемых условиях не превращаются друг в друга), способны

$$\underset{(X)}{(H)(R)C=C(R')(OMgX)} \qquad \underset{(XI)}{(R)(H)C=C(R')(OMgX)} \qquad \underset{(XII)}{(H)(R)C(MgX)-C(R')=O}$$

однако, например, при метоксиметилировании образовывать и О- и С-производные (XIII) и (XIV) [13]

$$\underset{(XIII)}{R-CH=C(R')(OCH_2OCH_3)} \qquad \underset{(XIV)}{R-\underset{CH_2OCH_3}{\underset{|}{CH}}-COR'}$$

причем первые сохраняют стереоизомерные отношения.

Если бы в цитируемых работах не было убедительно проведенного доказательства отсутствия таутомерных отношений, то полученным результатам легко было бы дать объяснение в духе представления о псевдомерии металлических солей, подобно тому, как, например, Гюккель объясняет С-алкилирование солей кетоэнолов [14]. Однако таутомерных отношений здесь нет. По Несмеянову, объяснение образования двух рядов производных при отсутствии таутомерии (в этом и других случаях) следует искать в способности молекул с сопряженными связями к «перенесению реакционного центра» в момент реагирования под влиянием атакующего реагента и в определенных условиях среды реакции [15, 16 и 17].

На основании цитированных работ Несмеянова с сотрудниками можно считать доказанным, что существуют по меньшей мере два пути образования двух рядов производных (например кетонных и энольных): первый заключается в обратимой изомеризации с последующим образованием производных из соответствующих таутомерных форм (кетонных — из кетоформы и энольных — из энольной формы); второй путь — это непосредственное образование кетонных производных из энольных форм (или из енолят-ионов) и энольных производных — из кетонных форм в результате течения реакции в один элементарный акт с перенесением реакционного центра.

При смещенных таутомерных равновесиях, вообще говоря, возможны оба пути образования производных. Однако можно показать, что при сильно смещенных (псевдомерных) равновесиях первый путь — через предварительную таутомеризацию — становится весьма мало вероятным.

Рассмотрим псевдомерное равновесие двух форм A и B, сильно смещенное в сторону A. Пусть B вступает в реакцию и превращается в B':

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B \overset{k_3}{\longrightarrow} B'.$$

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что таутомерные превращения протекают как реакции, с формальной стороны, первого порядка. Что же касается реакции $B \to B'$, то порядок ее может быть и иным. Рассмотрим систему двух последовательных реакций, из которых одна — первого порядка и обратима, а вторая — либо первого, либо второго порядка. Обозначим: c_0 — начальная концентрация (общая); a_0 и b_0 — начальные концентрации форм A и B $[a_0 + b_0 = c_0]$; c, a, b и b' — соответствующие текущие концентрации $[a + b = c]$; k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакции таутомерного превращения; k_3 — константа скорости мономолекулярной реакции $B \to B'$; k_3' — константа скорости бимолекулярной реакции $B + R \to B'$; r_0 и r — начальная и текущая концентрации реагента R.

Константа равновесия $A \rightleftarrows B$:

$$K_T = \frac{b_0}{a_0} = \frac{k_1}{k_2}.$$

По условию $k_2 \gg k_1$ и $a_0 \gg b_0$.

А) Если превращение $B \to B'$ протекает намного быстрее, чем $B \to A$, т. е. $k_3 \gg k_2$ или $k_3' r \gg k_2$, то скорость всего процесса лимитируется превращением $A \to B$. Следовательно, скорость образования B' в любой момент времени будет равна (или несколько меньше) скорости образования B. Равновесие при этом не успевает устанавливаться, так как почти все образующееся вещество B немедленно превращается в B'. Весь процесс превращения A в B' при этом протекает как реакция первого порядка с константой $q \leqslant k_1$. При очень больших значениях k_3 или k_3' величина q приближается к k_1. Так как $k_1 = k_2 K_T$, то $q \leqslant k_2 K_T$ и, следовательно, $q \ll k_3 K_T$ (или соответственно $q \ll k_3' r K_T$).

К тому же выводу можно придти на основании полного расчета системы двух последовательных реакций первого порядка, проведенного Раковским [18], если учесть, что $k_2 \gg k_1$*.

---

* Дифференциальные уравнения таких реакций ($M_1 \rightleftarrows M_2 \to M_3$):

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(a_1 - x_1) - k_2(a_2 + x_1 - x_2),$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_3(a_2 + x_1 - x_2)$$

(обозначения Раковского) дают при интегрировании довольно сложные выражения для c_{M_1}, c_{M_2} и c_{M_3}, которые, однако, значительно упрощаются при $k_2 \gg k_1$. Для интересующей нас концентрации c_{M_3} в момент времени t, точное выражение

$$c_{M_3} = a_1 + a_2 + a_3 - \frac{c_1}{q_1} e^{-q_1 t} - \frac{c_2}{q_2} e^{-q_2 t}$$

при $k_2 \gg k_1$, $a_1 \gg a_2$ и $a_3 = 0$ преобразуется в

$$c_{M_3} = a_1 (1 - e^{-q_2 t})$$

при

$$q_2 = \frac{k_1 + k_2 + k_3}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{(k_1 + k_2 + k_3)^2 - 4k_1 k_3}.$$

Следовательно, процесс протекает как реакция первого порядка с начальной концентрацией a_1 и константой скорости q_2.

Из выражения для q_2 видно, что всегда $q_2 < k_1$. Отсюда следует, что $q_2 < k_2 K_T$, а так как $k_2 \ll k_3$, то окончательно $q_2 \ll k_3 K_T$.

Б) Если реакция $B \to B'$ протекает медленнее, чем $B \to A$, то действующая концентрация B приближается к равновесной (она равна или почти равна равновесной при очень малых значениях k_3 по сравнению с k_2); поэтому можно написать:

$$b < c\frac{K_T}{1+K_T} = c\frac{k_1}{k_1+k_2} = \frac{k_1}{k_1+k_2}(c_0 - b').$$

Отсюда скорость образования вещества B' при мономолекулярности реакции $B \to B'$:

$$\frac{db'}{dt} < \frac{k_1 k_3}{k_1+k_2}(c_0 - b')$$

или при бимолекулярной реакции ($B + R \to B'$):

$$\frac{db'}{dt} < \frac{k_1 k_3'}{k_1+k_2}(c_0 - b')(r_0 - b').$$

В обоих случаях весь процесс протекает медленнее, чем протекала бы моно- или соответственно бимолекулярная реакция $A \to B'$ с начальной концентрацией c_0 (и r_0) и константами скорости

$$q = \frac{k_1 k_3}{k_1+k_2} \approx k_3 K_T \quad \text{или} \quad q' = \frac{k_1 k_3'}{k_1+k_2} \approx k_3' K_T.$$

Таким образом, при любых константах скорости k_3 или k_3' скорость всего процесса, протекающего по псевдомерному механизму, ограничена. Реакция всегда течет медленнее, чем прямое превращение $A \to B'$ с начальной концентрацией c_0 и константами $q = k_3 K_T$ или $q' = k_3' K_T$.

Для того чтобы перейти к оценке возможных скоростей реакций, протекающих по псевдомерному механизму, необходимо учесть, что для псевдомерных равновесий величина K_T всегда чрезвычайно мала. В настоящее время определены константы многих смещенных таутомерных равновесий: этилацетоуксусного эфира ($K_{T,\,H_2O} = 9{,}2 \cdot 10^{-4}$) [19], γ-оксихинолина ($K_{T,\,H_2O} = 7{,}8 \cdot 10^{-5}$) [20], ацетона ($K_{T,\,H_2O} = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$) [21], нитрометана ($K_{T,\,H_2O} = 4 \cdot 10^{-8}$) [22]. Все это, хотя и смещенные, но настоящие таутомерные равновесия. Под псевдомерными равновесиями понимают нечто иное,— именно такие равновесия, когда концентрация формы B столь мала, что вовсе не удается определить константу равновесия современными химическими или физическими методами. Константы псевдомерных равновесий должны быть во всяком случае не выше, чем 10^{-10}, и, скорее всего, порядка 10^{-12} — 10^{-15}. Тогда константы k_2 или k_3 должны в 10^{12} — 10^{15} раз превышать величину q — константу скорости мономолекулярной реакции, которая течет быстрее, чем рассматриваемая псевдомерная реакция. Соответственно, величина k_3' должна в 10^{12}—10^{15} раз превышать q'.

Реакции, к которым применяется представление о псевдомерии, однако, не относятся к числу медленных реакций. Напротив, все это — обыкновенные органические синтетические реакции, протекающие со средними скоростями, обычно наблюдаемыми в лабораториях. Численные значения мономолекулярных констант этих реакций лежат в пределах от 10^{-6} — 10^{-4} сек.$^{-1}$ до 10—10^2 сек.$^{-1}$. В таком случае константы k_2 и k_3 должны иметь величины порядка, большего чем 10^6— 10^8 и, скорее, 10^{10} — 10^{12} сек.$^{-1}$. Для бимолекулярной константы k_3' тоже приходится принять величины порядка 10^{10} — 10^{11} л. моль$^{-1} \cdot$ сек$^{-1}$ и бо́льшие.

Но такого порядка константы скорости не свойственны органическим молекулам. Если еще для k_2 можно допустить столь большие значения (например, процесс $B \to A$ — это ионизация энольной формы и последую-

щая рекомбинация ионов в сторону кетонной формы), то для k_3 или k'_3 этого сделать нельзя. Известно, что лишь ионы или радикалы (или атомы) способны реагировать с константами порядка 10^{10} — 10^{11} л моль$^{-1}$ сек.$^{-1}$ при средних температурах (что соответствует псевдомономолекулярным константам порядка от 10^8— 10^9 до 10^{10} — 10^{12} сек.$^{-1}$, смотря по величине концентрации реагента, который находится в избытке (от 10^{-2} до 10 моль л$^{-1}$)]. Константы же скорости реагирования органических молекул, а тем более сложных — на много порядков ниже.

Следовательно, мы приходим к выводу, что для допущения течения реакции по псевдомерному механизму необходимо принять для констант k_3 или k'_3 такие большие величины, которые нереальны для органических молекул. Если же допустить, что константы k_3 или k'_3 имеют реальные (т. е. значительно меньшие) значения, то легко видеть, что псевдомерные реакции должны были бы протекать исключительно медленно, чего в действительности нет *.

Мы привели расчет для предельного случая, когда константа равновесия имеет порядок 10^{-10} — 10^{-15}. Однако опыт показывает, что и при значительно бо́льших константах равновесия, например порядка 10^{-6}— 10^{-8}, реакции не протекают по псевдомерному механизму. В качестве примера можно указать на бромирование ацетона или нитрометана, которое протекает не через энольную (аци-) форму, как это раньше предполагалось, но в результате ионизации кетонной (нитро-) формы непосредственно.

Мы не исключаем, разумеется, возможности течения реакции с промежуточным обратимым образованием ионов или радикалов, концентрация которых может быть очень невелика, но которые способны к более быстрым превращениям. Однако в этом случае речь идет не о псевдомерном равновесии (двух изомерных форм органических молекул), а о равновесии диссоциации на ионы или радикалы. Псевдомерия здесь не при чем.

Таким образом, для представления о псевдомерии не остается места. Введенное в конце прошлого века, когда техника измерения сильно смещенных равновесий была еще весьма низкой и было еще очень мало сведений относительно скоростей химических реакций, оно удержалось до наших дней, как анахронизм, сильно мешающий развитию представлений о реакционной способности таутомерных веществ.

В трактовке механизма образования двух рядов производных веществом, не показывающим признаков таутомерии, необходимо отказаться от представления о неизмеримо смещенных псевдомерных равновесиях, как о причине двойственного реагирования. Если равновесие в действительности существует и сильно смещено, например, в сторону A, то можно с уверенностью полагать, что производное B' образовалось не через B, но, минуя B, непосредственно из A.

В литературе были высказаны различные предположения относительно возможного химизма образования производного B' непосредственно из A без предварительной таутомеризации. Старое представление Михаэля [23] основывается в таких случаях на допущении присоединения к A молекулы реагента (или ее элементов) и последующего отщепления в ином порядке с образованием B'. Критику этого представления дал Гюккель [24]. Различного рода спекулятивные предположения делались по поводу подобных реакций на основании «теории резонанса или мезомерии».

В этой теории в основу объяснения свойств веществ положено идеалистическое ложное представление о многочисленности структур молекулы, каждая из которых является лишь мысленным образом, но которые в совокупности в результате «резонанса» («наложения», «возму-

---

* Например при $K_T = 10^{-12}$ и $k_3 = 1$ (сек.$^{-1}$), $q < 10^{-12}$ (сек.$^{-1}$); отсюда полупериод реакции $\tau \geqslant 20\,000$ лет. Даже при $k_3 = 10^4$ (сек.$^{-1}$), т. е. при необыкновенно большой константе скорости, $\tau \geqslant 2$ года.

щения») определяют строение и свойства молекулы. Несмотря на то что эти «структуры» не выражают реальных связей в молекуле и имеют умозрительный характер, им приписана вещественная реальность: они «взаимодействуют» и этому их взаимодействию придается смысл объективно существующего явления «электронного резонанса», они «участвуют» в химических реакциях, обладают «весом», энергией «образования», им приписываются определенные химические свойства и т. п. Реальная молекула и ее действительная структура оказываются подмененными фиктивными представлениями, а теория химического строения А. М. Бутлерова — извращенной.

Методологическая порочность и физическая несостоятельность «теории резонанса или мезомерии» были вскрыты в результате широкой дискуссии в нашей печати и на Совещании по теории химического строения 11—14/VI 1951 г. [25]. Один из авторов настоящей статьи, Кабачник, в прошлом некритически излагал «теорию резонанса или мезомерии» и применял ее для объяснения течения химических реакций: для объяснения явления ориентации в бензольном кольце в статье, опубликованной в «Успехах химии» за 1948 г. [26], и в лекциях, читанных аспирантам в 1947 г. Последующая двухлетняя работа над критикой «теории резонанса или мезомерии» при написании статьи восьми авторов в Успехах химии [27] и доклада Комиссии ОХН [28] привела автора к пониманию глубокой ошибочности «теории резонанса или мезомерии» и полной иллюзорности объяснений, даваемых на основе этой теории, ошибочности упомянутой статьи в «Успехах химии» и данной в ней трактовки явления ориентации в бензольном кольце.

Объяснения, даваемые на основании «теории резонанса» образованию двух рядов производных таутомерных и нетаутомерных веществ, в конечном счете, сводятся к «отысканию» «резонансной структуры», ответственной за данный ряд производных. Ясно, что подобные объяснения являются несостоятельными.

Авторы полагают, что действительное объяснение образования двух рядов производных при отсутствии таутомерии или при весьма сильно смещенных таутомерных равновесиях следует искать в развиваемых Несмеяновым представлениях о сопряжении и перенесении реакционного центра [15]. Область, ранее отводившаяся псевдомерии, есть в действительности область реакций, протекающих с перенесением реакционного центра.

III

Развитые выше представления находят свое подтверждение в свойствах диалкилтиофосфитов (I) и (II). Это — бесцветные легко подвижные жидкости с характерным запахом; они растворяются в органических растворителях и в водном спирте, образуя нейтральные растворы. В воде — нерастворимы, равно как и в разбавленных водных щелочах; гидролизуются кислотами и щелочами с количественным образованием фосфористой кислоты; бурно окисляются азотной кислотой.

При действии титрованной водно-спиртовой щелочи на диалкилтиофосфиты щелочь постепенно потребляется, но, как оказалось, при этом происходит не солеобразование формы (II), а омыление одной OR-группы с образованием солей моноалкилтиофосфористой кислоты:

$$\underset{\text{(XV)}}{(C_2H_5O)(NaO)P(=S)H} \qquad \underset{\text{(XVI)}}{(C_4H_9O)(NaO)P(=S)H}$$

После этого потребление щелочи столь резко замедляется, что диалкилтиофосфиты можно, хотя и медленно, но точно оттитровать щелочью. Эти отношения подобны наблюдавшимся Ниленом [29] для диэтилфосфита.

Из солей моноалкилтиофосфитов мы выделили в чистом виде и проанализировали (XV) и (XVI). Кислые эфиры (RO)(HO)PSH, образующиеся при подкислении растворов этих натриевых солей соляной кислотой, устойчивы в водном растворе и не меняют его титра в течение месяца. Найденные отношения свидетельствуют о том, что диалкилтиофосфиты обладают строением (I), а не (II), так как форма (II) должна была бы обладать сильно кислыми свойствами. Нерастворимость диалкилтиофосфитов в разбавленных щелочах указывает на то, что если таутомерное равновесие (I) ⇄ (II) существует, то оно очень сильно смещено в сторону (I) (о гидролизе солей диалкилтиофосфитов см. ниже).

Вывод о строении (I) диалкилтиофосфитов подтверждается данными определения молекулярных рефракций этих соединений [3], как это видно из табл. 1.

Таблица 1

Молекулярные рефракции диалкилтиофосфитов

Формула	Найдено MR_D	Вычислено MR_D для $(RO)_2{=}P(=S)H$ *	Вычислено MR_D для $(RO)_2PSH$ **
$(CH_3O)_2PSH$	29,93	29,79	31,91
$(C_2H_5O)_2PSH$	38,91	39,02	41,15
$(C_3H_7O)_2PSH$	48,27	48,26	50,38
$(i\text{-}C_3H_7O)_2PSH$	48,64	48,26	50,38
$(C_4H_9O)_2PSH$	57,48	57,50	59,62

* P^V 4,27; S= 9,70. ** P^{III} 7,03; —S— 9,06.

Подтверждение формулы (I) можно также видеть в установленной нами неспособности диэтилтиофосфита присоединять серу, одногалоидные соли меди и галоидные алкилы. Диэтилтиофосфит легко хлорируется на холоду с выделением хлористого водорода и образованием диэтилтиохлорфосфата:

$$\underset{\text{(I)}}{(C_2H_5O)_2P(=S)H} + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{(XVII)}}{(C_2H_5O)_2P(=S)Cl} + HCl$$

Анализ и константы полученного хлорида (XVII), совпадающие с литературными данными [30], не оставляют сомнения в его строении.

Диэтилтиофосфит, подобно диэтилфосфиту, образует натриевое производное при действии металлического натрия на бензольный раствор диэтилтиофосфита (с выделением водорода) или при действии алкоголята натрия на диэтилтиофосфит в среде бензола или спирта.

Диэтилтиофосфит натрия, в отличие от свободного диэтилтиофосфита, жадно присоединяет серу при комнатной температуре с образованием диэтилдитиофосфата натрия. Это свойство натриевой соли свидетельствует о наличии в ее молекуле трехвалентного фосфора и, следовательно, о строении ее, отвечающем формуле (V). В соответствии с этим, реакция с серой должна выразиться уравнением:

$$\begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix}\!\!>P-S-Na+S \rightarrow \begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix}\!\!>P\!\!<\!\begin{matrix} {}^{\nearrow}S \\ SNa \end{matrix}$$
(V) (XVIII)

Из полученного диэтилдитиофосфата натрия (XVIII) нами была приготовлена свинцовая соль $[(C_2H_5O)_2PSS]_2Pb$ с т. пл. 75—76°. Смешанная проба с заведомой свинцовой солью диэтилдитиофосфорной кислоты депрессии температуры плавления не дала.

Диэтилтиофосфит натрия реагирует в среде бензола или спирта с галоидными алкилами, образуя соответствующие эфиры алкилтиофосфиновых кислот (то есть не S-, а P-производные):

$$C_2H_5J + NaSP(OC_2H_5)_2 \rightarrow C_2H_5P(=S)(OC_2H_5)-OC_2H_5$$
(XIX)

$$C_6H_5CH_2Cl + NaSP(OC_2H_5)_2 \rightarrow C_6H_5CH_2PS(OC_2H_5)_2$$
(XX)

$$ClCH_2COOC_2H_5 + NaSP(OC_2H_5)_2 \rightarrow C_2H_5OOCCH_2PS(OC_2H_5)_2$$
(XXI)

Полученные эфиры тиофосфиновых кислот (XIX) и (XXI) при омылении соляной кислотой в запаянных трубках образуют хлористый этил и сероводород и превращаются в соответствующие известные фосфиновые кислоты (XXII) и (XXIII) [31, 32].

$$C_2H_5PO(OH)_2 \qquad\qquad HOOC-CH_2PO(OH)_2$$
(XXII) (XXIII)

Этиловый эфир этилтиофосфиновой кислоты (XIX), как тиофосфорный эфир, содержащий $P=S$-связь, должен быть способен к перегруппировке Пищимуки [33]. Действительно, при нагревании диэтилового эфира этилтиофосфиновой кислоты (XIX) с иодистым этилом образуется изомерное вещество с повышенными температурой кипения, удельным весом и показателем преломления. Такое изменение констант вполне характерно для перегруппировки Пищимуки:

$$C_2H_5PS(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{C_2H_5J} C_2H_5PO(SC_2H_5)(OC_2H_5)$$
(XXIV)

На основании изученных превращений диалкилтиофосфитов можно считать установленным для них строение (I). В равной мере можно считать доказанной структуру (V) для диэтилтиофосфита натрия. Наконец, нет сомнения, что продукты алкилирования галоидными алкилами имеют строение (XIX—XXI), т. е. являются эфирами алкилтиофосфиновых кислот с пятивалентным атомом фосфора. Тот факт, что свободные диалкилтиофосфиты имеют строение (I) и не растворимы в разбавленных водных щелочах, но в неводных средах с алкоголятом или металлическим натрием образуют металлические производные, легко гидролизуемые водой, с несомненностью указывает на наличие таутомерии (I) $\rightleftarrows$ (II) с весьма сильно смещенным в сторону (I) равновесием. Если бы равновесия не существовало, то для солей кислоты (II), которая должна быть довольно сильной кислотой (во всяком случае не слабее меркаптанов!), гидролиз в водном растворе должен был бы протекать лишь в незначительной степени. Напротив, если существует равновесие двух кислот, из которых одна — очень слабая кислота, то легко показать, что гидролиз соли

такой пары кислот должен протекать, как гидролиз соли более слабой кислоты*.

Тот факт, что свободные диалкилтиофосфиты не вступили в реакции присоединения (например серы), мы объясняем малостью действующей концентрации формы с трехвалентным фосфором (II) (отсюда — крайняя медленность реагирования).

Можно полагать, что образование натриевого производного из (I) протекает как реакция с перенесением реакционного центра:

$$(RO)_2P(=S)H + Na^+ \, \bar{O}R' \rightleftharpoons (RO)_2\ddot{P}{-}S^- + HOR' + Na^+$$

Также с перенесением реакционного центра протекает, повидимому, алкилирование галоидными алкилами диалкилтиофосфита натрия, вне зависимости от того, реагирует ли недиссоциированная молекула натриевого производного

$$(RO)_2\ddot{P}{-}S{-}Na + R'J \longrightarrow (RO)_2P(=S)R' + Na^+ + J^-$$

или же в реакцию вступает соответствующий анион.

$$(RO)_2\ddot{P}{-}S^- + R'J \longrightarrow (RO)_2P(=S)R' + J^-$$

Таким образом, все найденные свойства диалкилтиофосфитов находят свое объяснение без привлечения необоснованных представлений о псевдомерии или резонансе (мезомерии).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидролиз диалкилтиофосфитов

1) Навеска вещества растворялась в водном спирте (1 : 1) и медленно титровалась 0,1 *N* NaOH с фенолфталеином. Вначале обесцвечивание розового окрашивания наступало относительно быстро, затем все медленнее и к концу титрования на обесцвечивание окрашивания от 2—3 капель

---

* Константа гидролиза соли равновесной пары кислот (I) и (II)

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{(c_{I} + c_{II})\, c_{OH^-}}{c_{A^-}}$$

может быть выражена через константы ионизации форм K'_{I} и K'_{II}:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_W\,(K'_{I} + K'_{II})}{K'_{I}K'_{II}}$$

(K_W — ионное произведение воды). При очень малых значениях K'_{I}, по сравнению с K'_{II}, этой величиной в числителе можно пренебречь, тогда получим:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_W}{K'_{I}}.$$

Следовательно, гидролиз соли таутомерных кислот протекает как гидролиз соли менее кислой формы.

щелочи требовалось 5—8 мин. Лишь диизопропилтиофосфит гидролизовался исключительно медленно. Данные сведены в табл. 2.

2) 0,9417 г диэтилтиофосфита растворены в 50 мл водного спирта (3 : 2) и медленно оттитрованы до нейтральной по фенолфталеину реакции. Пошло 61,08 мл 0,1 N NaOH ($K = 1{,}000$). (Найден эквивалент 154,2; вычислен эквивалент 154.) К раствору сразу прибавлено 61,08 мл 0,1 N HCl ($K = 1{,}000$). После этого титр раствора не менялся в течение месяца.

Таблица 2

Эквивалент омыления одной OR-группы

Формула	Найдено	Вычислено
$(CH_3O)_2PSH$ . . .	127,3; 127,5	126
$(C_2H_5O)_2PSH$ . . .	153,0; 153,4	154
$(C_3H_7O)_2PSH$ . . .	184,2; 184,0	182
$(C_4H_9O)_2PSH$ . . .	210,9; 210,3	210

Получение этилтиофосфита натрия (XV). 1,54 г диэтилтиофосфита растворены в 3 мл спирта и 2 мл воды, и раствор смешан с 0,40 г NaOH в 3 мл воды. Щелочная реакция постепенно исчезла. Растворитель был испарен в эксикаторе над фосфорным ангидридом, оставшаяся соль промыта эфиром и высушена. Получены бесцветные листочки, очень гигроскопичные.

Найдено %: P 20,78; 20,63
$C_2H_6O_2PSNa$. Вычислено %: P 20,95

Получение бутилтиофосфита натрия (XVI). Он получался подобно предыдущему из 6,3 г дибутилтиофосфита и 1,20 г NaOH. Получено 5 г бутилтиофосфита натрия в виде бесцветных мягких чешуек.

Найдено %: P 17,37; 17,12
$C_4H_{10}O_2PSNa$. Вычислено %: P 17,61

Действие серы на диэтилтиофосфит

15,4 г диэтилтиофосфита и 3,2 г серы нагревались на водяной бане в течение 5 час. По охлаждении сера отфильтрована (3,0 г). Вещество перегнано в вакууме; т. кип. 64—66° при 12 мм; n_D^{20} 1,4586. Для чистого $(C_2H_5O)_2PSH$ т. кип. 67,5—68,5° при 12 мм. n_D^{20} 1,4597.

Получение диэтилтиохлорфосфата (XVII)

В 11,6 г диэтилтиофосфита при охлаждении до —10° пропускался сухой хлор до привеса 5,4 г. Выделялся хлористый водород. Продукт хлорирования дважды разгонялся в вакууме. Получены фракции при 12 мм: фр. I, т. кип. 57—81°; 2,8 г и фр. II, т. кип. 81—82°, 6,3 г (45%); n_D^{20} 1,4711; d_4^{20} 1,1918.

Найдено %: Cl 18,57; 18,25; S 16,74; 16,53; P 16,40; 16,51
$C_4H_{10}O_2PSCl$. Вычислено %: Cl 18,83; S 16,98; P 16,45

Для $(C_2H_5O)_2PSCl$ Флетчер с сотрудниками [30] приводят т. кип. 71,5—72° при 7 мм и 94—96° при 20 мм; n_D^{20} 1,4685. Препарат, приготовленный нами точно по прописи Флетчера, имел т. кип. 90, 5—91,5° при 19 мм; d_4^{20} 1,1899; n_D^{20} 1,4705.

Получение диэтилтиофосфита натрия (V)

Натриевое производное диэтилтиофосфита получается при действии распыленного натрия в среде бензола на диэтилтиофосфит. При этом обильно выделяется водород; натриевое производное выделяется в виде объемистого мелкокристаллического бесцветного осадка. Лучше его го-

товить следующим образом: из распыленного натрия в среде бензола с эквивалентным количеством спирта приготовить алкоголят и затем к нему прибавить рассчитанное количество диэтилтиофосфита. Наконец, можно к спиртовому раствору алкоголята натрия прибавить диэтилтиофосфит. В этом случае диэтилтиофосфит натрия остается в растворе.

Диэтилтиофосфит серебра получается при прибавлении эквивалентного количества водного раствора азотнокислого серебра и нескольких капель аммиака к спиртовому раствору диэтилтиофосфита. Белый очень быстро темнеющий осадок. Постепенно растворяется в бензоле с образованием золя серебра.

Реакция диэтилтиофосфита натрия с серой

Из 4,62 г диэтилтиофосфита и 0,69 г натрия получено натриевое производное в среде 12 мл бензола. После короткого нагревания и затем охлаждения прибавлено 0,96 г серного цвета. Жидкость разогрелась до кипения, сера растворилась. Через час незначительный осадок был отфильтрован, вещество извлекалось из раствора водой. К водному экстракту прибавлен насыщенный раствор основного ацетата свинца. Получено 6,9 г бесцветной свинцовой соли с т. пл. 74—75,5°. После перекристаллизации из спирта (6,1 г) т. пл 75—76°. Смешанная проба с заведомой свинцовой солью $[(C_2H_5O)_2PSS]_2Pb$ плавилась при 74,5—75,5°.

Получение эфиров тионфосфиновых кислот

Реакция диэтилтиофосфита натрия с иодистым этилом. К натриевому производному, приготовленному из 23,1 г диэтилтиофосфита и 3,44 г натрия в среде бензола, медленно прибавлены 22,8 г иодистого этила. Смесь оставлена на 4 дня до исчезновения щелочной реакции пробы. Осадок иодистого натрия отмыт водой, бензольный раствор высушен над сульфатом натрия. После трех разгонок в вакууме получены фракции при 13,5 мм: Фр. I, т. кип. 72—82°; 2,3 г; фр. II, т. кип. 82—83,5°; 13,7 г (50%); d_4^{20} 1,0332; n_D^{20} 1,4563.

Найдено %: C 39,66; 39,68; H 8,17; 8,13
$C_6H_{15}O_2SP$. Вычислено %: C 39,56; H 8,24

Эфир этилтионфосфиновой кислоты (XIX) — бесцветная жидкость, растворимая в органических растворителях и нерастворимая в воде. Очень трудно гидролизуется; не содержит P^{III}.

Реакция диэтилтиофосфита натрия с хлористым этилом. Проводилась так же, как и в предыдущем опыте. Из 11,6 г диэтилтиофосфита, 1,72 г натрия и избытка хлористого этила получено 6,1 г (46,5%) вещества с т. кип. 90—93,5° при 19 мм; n_D^{20} 1,4545; d_4^{20} 1,0324.

Гидролиз диэтилового эфира этилтиофосфиновой кислоты. 4 г вещества (XIX) нагревались с двойным по объему количеством соляной кислоты (1 : 1) в запаянной трубке 3 часа до 145—155°. При вскрытии трубки было обнаружено небольшое давление хлористого этила. Водный раствор выпарен досуха. Остаток закристаллизовался при стоянии над фосфорным ангидридом. Кристаллы отжаты на тарелке и перекристаллизованы из воды (при испарении растворителя); т. пл. 57—58°.

Найдено %: P 27,82; 27,82
$C_2H_7PO_3$. Вычислено %: P 28,18

Литературные данные для этилфосфиновой кислоты: т. пл. 60,5—61,5° [31]. Этилфосфиновая кислота, приготовленная нами реакцией Михаэлиса и Беккера, имела т. пл. 60°. Смешанная проба обоих препаратов имела т. пл. 58—59°.

Получение диэтилового эфира этилтиолфосфиновой кислоты (XXIV). 4 г диэтилового эфира этилтиолфосфиновой кислоты (XIX) нагревались в запаянной трубке с равным по объему количеством иодистого этила до

140—150° в течение 3 час. В трубке образовалось много кристаллов $(C_2H_5)_3SJ$. Жидкость была слита с кристаллов и дважды разогнана в вакууме. Получено 1,3 г диэтилового эфира этилтиолфосфиновой кислоты с т. кип. 76—76,5° при 4 мм; d_4^{20} 1,0709; n_D^{20} 1,4730.

Найдено %: C 39,93; 40,08; H 8,25; 7,98; P 17,15; 16,97
$C_6H_{15}O_2SP$. Вычислено %: C 39,56; H 8,24; P 17,03

Получение диэтилового эфира бензилтионфосфиновой кислоты (XX). К диэтилтиофосфиту натрия, приготовленному из 7,7 г диэтилтиофосфита и 1,15 г натрия в бензоле, прибавлены 6,82 г хлористого бензила. Началась бурная реакция со вскипанием. Через 2 дня реакция пробы стала нейтральной; бензольный раствор промыт водой, высушен над сульфатом натрия и разогнан в вакууме. Выделена фракция с т. кип. 124—125° при 3,5 мм; 5,3 г; d_4^{20} 1,1022; n_D^{20} 1,5303.

Найдено %: P 12,55; 12,62
$C_{11}H_{17}O_2PS$. Вычислено %: P 12,70

Вещество представляет собой бесцветную жидкость, нерастворимую в воде. После гидролиза не дает реакции на P^{III}.

Получение триэтилового эфира тионфосфиновоуксусной кислоты (XXI). Триэтиловый эфир тионфосфиновоуксусной кислоты получался подобно предыдущему из 11,6 г диэтилтиофосфита, 1,72 г натрия и 9,2 г хлоруксусного эфира. После двух перегонок получено 13,0 г (72,2%) вещества с т. кип. 105—106° при 5 мм; d_4^{20} 1,1204; n_D^{20} 1,4621.

Найдено %: C 40,47; 40,43; H 7,05; 6,96; P 12,69; 12,87
$C_8H_{17}O_4PS$. Вычислено %: C 40,00; H 7,12; P 12,96

Триэтиловый эфир тионфосфиновоуксусной кислоты — бесцветная жидкость, нерастворимая в воде и трудно гидролизующаяся. После гидролиза не дает реакции на P^{III}.

Гидролиз триэтилового эфира тионфосфиновоуксусной кислоты. 2 г эфира (XXI) нагревались в запаянной трубке с HCl (1 : 1) до 130° в течение 3 час. При вскрытии трубки было давление. Содержимое выпарено на водяной бане и несколько раз упарено с водой для удаления HCl. При стоянии остаток закристаллизовался; т. пл. 138—139°. Литературные данные для фосфиновоуксусной кислоты: т. пл. 139,5° [34].

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрен вопрос о псевдомерии. Показано, что представление о псевдомерии требует допущения таких скоростей реагирования органических молекул, которые им не свойственны. Представление о псевдомерии является несостоятельным.

2. Высказано предположение, что реакции, ранее относимые к области псевдомерии, в действительности протекают с перенесением реакционного центра, по Несмеянову, минуя предварительное таутомерное превращение.

3. Статья «Ориентация в бензольном кольце», ранее опубликованная в «Успехах химии» одним из авторов, Кабачником, является ошибочной. Автор некритически воспринял в то время «теорию резонанса или мезомерии», излагал ее и применял для объяснения течения химический реакций. Автор ныне глубоко убежден в методологической порочности и физической несостоятельности «теории резонанса или мезомарии» и считает иллюзорными все объяснения химических явлений, даваемые на основе этой «теории».

4. Исследованы свойства диалкилтиофосфитов. Показано, что строению свободных диалкилтиофосфитов отвечает формула с пятивалентным атомом

фосфора. Таутомерное равновесие диалкилтиофосфитов в раствора очень сильно смещено в сторону пятивалентной формы.

5. Показано, что диалкилтиофосфиты способны к образованию метал лических производных с трехвалентным атомом фосфора. Алкилировани последних приводит к эфирам алкилтиофосфиновых кислот.

6. Высказано предположение, что образование натриевых производны диалкилтиофосфитов и их алкилирование протекают с перенесением реак ционного центра, по Несмеянову.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
28.V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник, ДАН 83, 407 (1952).
2. М. И. Кабачник, ДАН 83, 859 (1952).
3. М. И. Кабачник и Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР, ОХН № 4 727 (1952).
4. А. Е. Арбузов, Труды сессии АН СССР по органической химии, Москва 1939, стр. 211.
5. А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, С. Пб. 1905
6. A. Bayer, S. Oekonomides, Ber. 15, 2093 (1882); 16, 2193 (1883).
7. А. М. Бутлеров, Об изодибутилене, одном из видоизменений октилена ЖРХО 9,38 (1877); Избранные работы по органической химии, Изд. АН СССР 1951 г., стр. 371.
8. L. Knorr, Ann. 306, 332 (1899).
9. Ch. Ingold, I. F. Thorpe, Some New Aspects of Tautomerism, 1923; цит. по [11], стр. 17.
10. В. Гюккель, Теоретические основы органической химии, т. 1, стр. 172—173, ОНТИ, Л., 1935.
11. Дж. В. Бекер, Таутомерия, ОНТИ, 1937.
12. А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, Изв. АН СССР, ОХН № 1, 63 (1947); ДАН 59, 707 (1948); А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, З. М. Туманова, Изв. АН СССР, ОХН № 6, 601 (1949); Ученые записки МГУ 132, 44 (1950).
13. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Изв. АН СССР, ОХН № 4, 422 (1949); А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Е. Б. Ландор, ДАН 63, 395 (1948).
14. В. Гюккель, Теоретические основы органической химии, т. 1, стр. 221—233, ОНТИ, Л., 1935.
15. А. Н. Несмеянов, Ученые записки МГУ 132, 5 (1950).
16. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Е. И. Васильева, Изв. АН СССР, ОХН № 1, 78 (1951).
17. Доклад Коммиссии ОХН «Состояние теории строения в органической химии», см. [25], стр. 56—59.
18. А. В. Раковский, Z. phys. Chem. 57, 321 (1907).
19. W. Dieckmann, Ber. 55, 2470 (1922).
20. G. F. Tucker, J. L. Irvin, J. Am. Chem. Soc. 73, 1923 (1951).
21. G. Schwarzenbach, K. Lutz, Helv. 30, 669 (1947).
22. D. Turnbull, S. H. Maron, J. Am. Chem. Soc. 65, 212 (1943) и Junell, Arkiv Kemi, II B. № 34 (1934), Svensk Kem. Tid. 46, 125 (1934). Цит. по С. А. 28, 4296⁷; 6052⁹ (1934).
23. A. Michael, J. prakt. Chem. (2), 37, 487 (1888).
24. В. Гюккель, Теоретические основы органической химии, т. 1, стр. 242—43, ОНТИ, Л., 1935.
25. Состояние теории химического строения в органической химии. Всесоюзное совещание 11—14. VI. 1951. Стенографический отчет, 1952, Изд. АН СССР.
26. М. И. Кабачник, Усп. хим. 17, 96 (1948).
27. Д. Н. Курсанов, М. Г. Гоникберг, Б. М. Дубинин, М. И. Кабачник, Е. Д. Каверзнева, Е. Н. Прилежаева, Н. Д. Соколов и Р. Х. Фрейдлина, Усп. хим. 19, 538 (1950).
28. А. Н. Теренин, В. Н. Кондратьев, И. Л. Кнунянц, В. В. Коршак, М. И. Кабачник и Н. Д. Соколов, Состояние теории химического строения в органической химии, Доклад Комиссии ОХН. Стенографический отчет о Совещании 11—14.VI.1951; 1952, 12—71.
29. P. Nylen, Studien über organische Phosphorverbindungen, Uppsala, 1930.
30. J. H. Fletcher, J. C. Hamilton, J. Hechenbleikner, E. J. Hoegberg, B. J. Sertle, J. I. Cassaday, J. Am. Chem. Soc. 70, 3943 (1948).
31. A. Hofmann, Ber. 5, 104 (1872).
32. P. Nylen, Ber. 57, 1023 (1924).
33. П. С. Пищимука, ЖРХО 44, 1406 (1912).
34. А. Е. Арбузов, А. А. Дунин, ЖРХО 59, 239 (1927).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 1

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН и Е. И. ПОКРОВСКИЙ

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ДВУХ СИЛАНОВ

Нами были получены спектры комбинационного рассеяния триэтилизобутенилсилана и диаллилметилсилана. Так как эти спектры ранее не публиковались, сообщаем полученные нами результаты

Триэтилизобутенилсилан $(C_2H_5)_3SiCH_2C(CH_3) = CH_2$ имеет т. кип. 188,5° при 750 мм; n_D^{20} 1,4505; d_D^{20} 0,7994. Спектр содержит следующие линии (частоты в см$^{-1}$, визуально оцененные почернения в скобках): 142(1), 294(1), 424(1), 490(2), 561(4), 630(1), 964(3), 1013(0), 1042(0), 1107(6), 1127(3), 1173(2), 1228(2), 1297(2), 1371(0), 1409(1), 1459(2), 1630(3), 2783(10), 2880(3), 2910(2), 2956(1), 3081(1), 3130(4).

Частоты в области 2783—3130 соответствуют валентным колебаниям C — H-связей, 1371—1459 — деформационным колебаниям HCH, 1630 см$^{-1}$ — валентному колебанию C = C-связи. Частоты в области 900—1100 — валентные частоты C — C.

Тетраметилсилан имеет частоты: 202(20), 239(15), 598(20), 696(15), 863(10), 1264(10), 1427(15), 2905(10), 2963(10) [1]. Тетраэтилсилан — частоты 160(4), 249(3), 303(6), 393(2), 553(10), 625(3), 736(3), 865(1), 978(5), 1021(5), 1200(7), 1423(7), 1467 (8), 2734(1), 2813(3), 2885(10), 2912(6), 2950(5) [2].

Сопоставление спектров показывает, что частоты 142(1), 294(1) относятся к деформационным колебаниям C — Si — C, частота 561(4) — к валентному симметричному колебанию группы $Si(CH_2—)_4$.

Диаллилметилсилан $CH_3HSi(CH_2CH = CH_2)_2$ — имеет т. кип. 122,5° (745); n_D^{20} 1,4662; d_4^{20} 0,8055. Спектр содержит такие линии: 353(1), 406(3), 556(5), 893(2), 929(1), 983(1), 1116(1), 1153(10), 1190(3), 1234(2), 1296(6), 1392(3), 1493(2), 1627(8), 2117(3), 2601(2), 2900(2), 2972(1) 2997(3), 3082(2).

Частоты C — H, HCH, C = C и C — C лежат в тех же областях. Частота 556(5) отвечает валентному полносимметричному колебанию — $Si(CH_3)(CH_2—)_2$. Частота 2117(3) — валентному колебанию Si — H-связи (в SiH_4 — 2183 см$^{-1}$, в Cl_3SiH — 2257 см$^{-1}$).

Вещества были синтезированы В. Ф. Мироновым в лаборатории А. Д. Петрова [3], которому мы выражаем свою благодарность за их предоставление.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
28.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Ф. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, 1952, стр. 171.
2. T. F. Anderson, J. Chem. Phys. 4, 161 (1936).
3. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, ДАН 75, № 5, 707 (1950); 80, № 5, 761 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 1

ХРОНИКА

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ СЕССИЯ ПО ИОННОМУ ОБМЕНУ

С 3 по 6 июня 1952 г. в Москве проходила научно-техническая сессия по ионному обмену, созванная Комиссией пара высоких параметров при Энергетическом научно-исследовательском институте АН СССР, Институтом физической химии АН СССР и Институтом высокомолекулярных соединений АН СССР. В работе сессии приняли деятельное участие институты Академии наук СССР (Институт физической химии, Институт высокомолекулярных соединений, Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского), Институт органической химии АН УССР, отраслевые институты (Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Всесоюзный теплотехнический институт, Институт чистых химических реактивов, Центральный институт сахарной промышленности, Всесоюзный научно-исследовательский институт гидролизной промышленности, Институт никелевой и оловянной промышленности, Ленинградский медицинский педиатрический институт, ОТБ) и высшие учебные заведения (Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова, Харьковский государственный университет, Воронежский государственный университет, Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева, Тимирязевская сельскохозяйственная академия, Московский химико-фармацевтический институт). На сессии были обсуждены 4 основных вопроса: а) теория ионного обмена; б) синтез ионообменивающих веществ; в) исследование и испытание ионообменивающих веществ и г) применение ионообменивающих веществ. Всего на сессии было заслушано около 40 докладов.

Во вступительном слове председатель Оргкомитета, проф., доктор хим. наук К. В. Чмутов сообщил о ходе выполнения решений, принятых на происходившем в 1950 г. совещании по хроматографии, кратко доложил состояние научных знаний по основным вопросам программы сессии и указал на наиболее важные моменты, требующие детального рассмотрения. Докладчик отметил, что по существу всю программу сессии пронизывает хроматография — метод, разработанный замечательным русским ученым М. С. Цветом и в той или иной форме применяющийся во всех научных учреждениях страны. Чмутов подчеркнул, что все обсуждаемые на сессии вопросы являются дальнейшим успешным развитием выдающихся работ русских ученых: К. К. Гедройца, Н. А. Шилова, Е. Н. Гапона и Б. П. Никольского. Даже краткое изложение содержания каждого из многочисленных докладов потребовало бы много места. Поэтому рассмотрим лишь наиболее важные результаты по основным вопросам, обсуждавшимся на сессии.

а) **Теория ионного обмена**. Этому разделу на сессии были посвящены следующие доклады: канд. техн. наук К. М. Салдадзе (ИРЕА) «О количественных законах, управляющих процессом ионного обмена»; канд. физ.-мат. наук В. В. Рачинского (ТСХА) «Современное состояние ионо-обменной хроматографии»; доктора хим. наук Н. Н. Туницкого (Институт им. Л. Я. Карпова) «К теории размытия хроматографических полос»; канд. хим. наук А. Т. Давыдова (ХГУ) «О закономерностях при обмене ионов на ионитах отечественного производства»; канд. техн. наук М. Я. Романкевича (ИОХ АН УССР) «Диффузионные процессы при ионном обмене». Доложенные на сессии работы позволили сделать вывод, что ионный обмен на органических ионообменивающих веществах представляет собой гетерогенную химическую реакцию, описываемую законом действующих масс. При этом необходимо иметь в виду, что в реальных условиях, наряду с реакцией ионного обмена, на катионитах и анионитах могут протекать и побочные процессы, например гидролиз, комплексообразование, восстановление, окисление и пр. Процесс ионного обмена в статических условиях наиболее полно описывается уравнениями, предложенными Б. П. Никольским и Е. Н. Гапоном. В сообщении проф. Д. И. Рябчикова и канд. хим. наук М. М. Сенявина (ГЕОХИ АН СССР) была дана критика работ американских авторов по механизму ионообменной хроматографии с применением комплексообразователей и доложены результаты экспериментального исследования по установлению природы комплексных соединений и зависимости эффективности опыта от pH среды и концентрации комплексообразователя.

Обсуждение материала по кинетике процессов ионного обмена позволило придти к выводу, что кинетика имеет диффузионный характер. Большой интерес вызвал доклад канд. техн. наук М. Я. Романкевича о новом методе измерения коэффициентов

иффузии в ионообменивающем веществе. Принцип метода заключается в том, что процессы диффузии изучаются на пластинках, изготовленных из ионообменивающего ещества. Коэффициенты диффузии, определенные этим методом, по порядку величины совпадают с коэффициентами диффузии, определенными динамическим методом см. доклад проф. Н. Н. Туницкого). В ряде докладов был приведен материал, качетвенно иллюстрирующий непосредственную связь набухаемости катионитов с кинетикой процесса ионного обмена.

Сессия констатировала, что в области динамики ионного обмена в настоящее время еще отсутствует теория, охватывающая весь комплекс вопросов. В решении этой задачи наметились два различных подхода. Канд. физ.-мат. наук В. В. Рачинский (ТСХА) овместно с канд. хим. наук Т. Б. Гапон (ИФХ) работают в направлении, развиваемся проф. Е. Н. Гапоном, динамика ионного обмена рассматривается на основе аконов статики, причем предполагается, что кинетические факторы играют второстеенную роль. Проф. Н. Н. Туницкий и канд. хим. наук Е. Л. Чернева (Институт им. I. Я. Карпова), при разработке динамики ионного обмена учитывают кинетику процеса, рассматривая динамику любого вида хроматографии и не специализируя теорию для случая ионного обмена

б) **Синтез ионообменивающих веществ.** Большое количество докладов по этому азделу явилось ярким свидетельством напряженной и плодотворной работы советских ченых в области синтеза высококачественных ионообменивающих материалов. В частости, сессией были заслушаны доклады представителей Института высокомолекулярных соединений АН СССР, ГИПХ, ОТБ, МХТИ им. Менделеева (кафедра высокоолекулярных соединений и кафедра технологии пластмасс), НИИПМ им. Фрунзе. ессия отметила, что, благодаря усилиям значительного количества организаций, ворос о синтезе высококачественных отечественных катионитов и анионитов может читаться решенным; однако в ряде случаев несколько отстает промышленное восроизводство синтезированных институтами марок. Сессия отметила также необхоимость организации продажи ионообменивающих веществ, требующихся для целей имического анализа, в мелкой расфасовке наравне с химическими реактивами.

в) **Исследование и испытание ионообменивающих веществ.** По этому вопросу ессия заслушала следующие доклады: проф. Д. И. Рябчикова, канд. хим. наук [. М. Сенявина (ГЕОХИ) «Сравнительное изучение некоторых ионообменивающих еществ»; канд. хим. наук Е. А. Матеровой, канд. хим. наук В. И. Парамоновой (ЛГУ) О физико-химической характеристике ионитов»; канд. хим. наук Т. Б. Гапон (ИФХ) Исследование физико-химических свойств ионообменных смол с целью их паспортиации»; проф. А. А. Ваншейдт, канд. техн. наук А. А. Васильева, канд. техн. наук . И. Охрименко (ИВС) «Метод количественного определения содержания сульфо карбоксильных групп в катионитах путем титрования». В докладах наиболее полно ыла охарактеризована обменная емкость ионитов, причем при выборе показателей окладчики исходили из основных положений теории ионного обмена. Было показано, го целесообразно определять полную обменную емкость (методом потенциометричекого титрования отдельных навесок) и обменную емкость в динамических условиях; ервый показатель передает полную обменную емкость в статических условиях при ех значениях pH среды, второй — позволяет оценить избирательность действия следуемого образца и установить кинетические свойства ионообменника. Детальное зучение большого количества отечественных и иностранных ионообменивающих еществ позволило придти к выводу, что ряд отечественных катионитов и анионитов ревосходит по качеству лучшие иностранные образцы. Большое внимание сессия уделила вопросу о единой стандартной методике испытания ионообменивающих веществ. оторая позволила бы при сравнительно небольшом числе определений достаточно олно характеризовать выпускаемые промышленностью катиониты и аниониты и производить сравнительную оценку образцов. В связи с большим разнообразием требоаний, предъявляемых к ионообменивающим веществам со стороны многочисленных отребителей, сессия рекомендовала всем организациями, применяющим иониты, сообщить свои специфические требования Комиссии по хроматографии, на которую будет озложена координация работы по созданию единого стандарта методики испытаний.

Вопрос об исследовании ионообменивающих веществ был затронут в докладе анд. техн. наук Ф. Г. Прохорова (ВТИ) «Ионитовые материалы и проблема глубокого имического обессоливания природных вод и конденсатов» и в докладе канд. хим. наук . Н. Григорова и И. В. Вольфа «Сульфированные ионообменные адсорбенты из гуиновых веществ». Прохоров сообщил весьма интересные данные о «старении» анио- итов при длительном хранении или длительной эксплуатации; как было установлено аботами Прохорова, «старение» анионитов происходит в результате их окисления, оторое вызывает появление у анионитов амфотерных свойств и приводит к заметному нижению обменной емкости.

г) **Применение ионообменивающих веществ.** Этому вопросу было посвящено знательное число докладов. Упомянем следующие из них: канд. техн. наук С. М. Черброва (Институт никелевой промышленности) «Обмен ионов никеля на катионитах»; ц. А. Б. Даванкова (МХТИ) «Об извлечении фенола из водных растворов анионитыми смолами»; проф. Ф. М. Шемякина (Фармацевтический институт) «Применение ечественных ионитовых материалов в химическом анализе»; проф. Л. Т. Соловьа (Ленинградский педиатрический институт) «Разделение смесей аминокислот ме-

[illegible] ионообменной адсорбции в колонках из синтетических смол» канд. техн. наук Г. С. Бенина (ЦИНС), «Применение ионитов в сахарной промышленности» канд. техн. наук М. Я. Романкевича (ИОХ АН УССР), «Частичное очищение сахарных [illegible] нитами» канд. техн. наук Итенберга Н. [illegible] [illegible] «Пластмассы [illegible] [illegible] станции промышленной установки по деминерализации воды [illegible] [illegible] канд. техн. наук Г. С. Любина (ВНИИГС) «Применение органических [illegible] [illegible] [illegible] ленной промышленности». [illegible] докладах был [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] ных веществ в [illegible] химической технологии и в [illegible] промышленности, а также техническому [illegible] [illegible] хроматографических [illegible] [illegible]. В [illegible] [illegible] [illegible] отметила необходимость увеличения ассортимента выпускаемых [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] новой ионообменной аппаратуры.

По каждому из рассмотренных вопросов [illegible] [illegible] конкретные [illegible] [illegible] намечающие пути дальнейшего развития изучения и применения [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] хроматографии. В общих рекомендациях сессия отметила [illegible] [illegible] создания Комиссии по хроматографии при Академии наук СССР, [illegible] [illegible] кадров специалистов по ионному обмену и по хроматографии в химических высших учебных заведениях и систематического опубликования работ в периодической печати, сборниках и в монографиях.

Перегрузка [illegible] [illegible] сессии докладами или [illegible] [illegible] [illegible] заседаний уменьшила возможность широкой дискуссии, что явилось одним из основных недостатков в организации сессии. Следует также отметить недостаточно широкое оповещение работников институтов и промышленности о созыве и программе сессии.

ОБЪЕДИНЕННАЯ НАУЧНАЯ СЕССИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АН СССР И АКАДЕМИИ НАУК УЗБЕКСКОЙ ССР

24—29 октября 1952 г. состоялась выездная научная сессия Отделения химических наук совместно с Академией наук Узбекской ССР в г. Ташкенте.

Сессия собралась в обстановке нового мощного политического и трудового подъема советского народа, вызванного выходом в свет гениального труда товарища И. В. Сталина «Экономические проблемы социализма в СССР» и решениями XIX съезда Коммунистической партии Советского Союза. Основными задачами сессии являлись координирование работ ученых, ведущих исследования по химической тематике, связанные с решением актуальных для Узбекистана научных и народнохозяйственных проблем, и обсуждение итогов и путей дальнейшего развития этих исследований. Значительное внимание было уделено важнейшей для народного хозяйства Узбекистана и всего Советского Союза проблеме хлопководства. Так, в период сессии были проведены специальные совещания по химии минеральных удобрений и по химии и физико-химии хлопкового волокна.

Существенное значение имело личное общение ученых, начало которому было положено при осмотре лабораторий Института химии АН Узб. ССР и Среднеазиатского государственного университета, проведенном в день открытия сессии. Началось совместное обсуждение конкретных вопросов, связанных с экспериментальными задачами, которые стоят перед химиками Узбекистана.

Первое заседание Объединенной научной сессии состоялось 24 октября в концертном зале им. Свердлова. В заседаниях сессии приняли участие члены Отделения химических наук АН СССР, научные работники Института химии и других научных учреждений Академии наук Узбекской ССР, Среднеазиатского государственного университета, Ташкентского политехнического института, Института сельского хозяйства Узб. ССР, Ташкентского текстильного института, Научно-исследовательского института хлопка, представители химических институтов академий наук Таджикской, Казахской и Туркменской ССР, Киргизского филиала АН СССР, инженерно-технические работники предприятий промышленности Узб. ССР, преподаватели высших учебных заведений.

Сессию открыл президент Академии наук Узбекской ССР Т. З. Захидов. Приветствуя от имени и по поручению Президиума АН Узбекистана, от имени ученых Узбекской ССР, участников сессии Т. З. Захидов сказал, что эта сессия ознаменует новый этап в деле установления еще более тесного научного и творческого содружества ученых-химиков и представителей химической промышленности Узбекистана с учеными нашей великой Родины.

Гениальный труд Иосифа Виссарионовича Сталина «Экономические проблемы социализма в СССР», исторические решения XIX съезда Коммунистической партии

Советского Союза и речь товарища Сталина на XIX партийном съезде для нас — советских ученых — являются путеводной звездой в разрешении величайших задач строительства коммунизма, в дальнейшем прогрессе передовой советской науки.

Изложив основные задачи, стоящие перед химиками Узбекистана, Т. Н. Кары-Ниязов высказал уверенность, что настоящая сессия будет содействовать критическому анализу работы ученых-химиков путем широкого обмена мнений и развернутой критики, определит наиболее ответственные задачи, стоящие перед учеными Узбекистана, и наметит пути создания мощного направления в изучении химии хлопка и дальнейшего развития неорганической, органической и физической химии. Свое выступление Т. Н. Кары-Ниязов закончил провозглашением здравицы в честь великого вождя народов, корифея науки, **Иосифа Виссарионовича Сталина.**

Под бурные аплодисменты участников сессии в состав почетного Президиума избирается Президиум Центрального Комитета Коммунистической партии Советского Союза во главе с вождем трудящихся, корифеем науки, великим И. В. Сталиным.

Председательствующий на первом заседании академик-секретарь Отделения химических наук АН СССР акад. М. М. Д у б и н и н от имени участников сессии высказал сердечную благодарность Президиуму Академии наук Узбекской ССР, Отделения технических и геолого-химических наук и всей общественности Узбекистана за внимание и большой труд по организации настоящей сессии и выразил уверенность в успешности работы сессии.

Объединенная сессия осуществляется в год, который приобретает историческое значение в жизни народов Советского Союза. Два события огромной важности связаны с этим историческим годом: выход в свет гениального труда И. В. Сталина «Экономические проблемы социализма в СССР» и состоявшийся XIX съезд Коммунистической партии Советского Союза.

Кратко изложив значение труда почетного академика И. В. Сталина и директив съезда КПСС по росту производства важнейших химических продуктов, М. М. Дубинин остановился на почетных задачах, поставленных перед советскими учеными в отчетном докладе товарища Маленкова: «Развивать дальше передовую советскую науку с задачей занять первое место в мировой науке. Направлять усилия ученых на более быстрое решение научных проблем и использование громадных природных ресурсов нашей страны. Укреплять творческое содружество науки с производством, имея в виду, что это содружество обогащает науку опытом практики, а практикам помогает быстрее решать стоящие перед ними задачи» *, и выразил уверенность, что советские химики с честью выполнят исторические задачи, поставленные перед ними решениями XIX съезда Коммунистической партии.

Первым был заслушан доклад канд. хим. наук И. С. К а н ц е п о л ь с к о г о на тему «Гидротехнические цементы в республиках Средней Азии». Докладчик сообщил о проведенных работах по изучению местных естественно обожженных глин и искусственно обожженных глин, являющихся наиболее реальными добавками для приготовления портландцемента. Доказана возможность получения сульфатостойких цементов на основе портландцемента и глинита.

Выпускаемый в данное время в Узбекистане пуццолановый портландцемент с 30% глиежа, хотя и обладает большей водо- и сульфатоустойчивостью, чем портландцемент, но уступает сульфатостойкому пуццолановому портландцементу, приготовленному с добавками трепела. Докладчик поставил перед собой задачу повысить сульфатоустойчивость пуццоланового портландцемента путем изменения минералогического состава цементного клинкера. Получены в производственных условиях цементы, которые отвечают требованиям технических условий на высококачественные портландцементы. Добавка глиежа резко повышает сульфатоустойчивость портландцемента. Пуццолановый портландцемент с 30% глиежа, приготовленный на основе цементного клинкера, не подвергается сульфатной агрессии. Доказана возможность получения на одном из цементных заводов Узбекистана серии цементов, удовлетворяющих требованиям строителей ГТК для разных зон канала.

Значительный интерес для получения гидротехнических цементов представляют местные лёссовидные суглинки, которые, будучи обожжены при температурном интервале 650—750°, приобретают гидравлические свойства. В растворах сульфатов лёссовый цемент твердеет лучше, чем в пресной воде. Малая воздухоустойчивость лёссового цемента, обуславливающаяся отрицательным влиянием углекислого газа воздуха, устраняется добавками портландцемента. Лёссовый цемент марки «200» апробирован в гидротехническом строительстве и зарекомендовал себя как удовлетворительный гидротехнический цемент. Установлена высокая сопротивляемость синтетических цементов, состоящих из различных количеств моноалюмината и трехалюмината кальция, сульфатной и магнезиальной агрессии.

В обсуждении доклада приняли участие академики М. М. Дубинин, С. И. Вольфкович и член-корр. АН СССР Б. Н. Сиинцын. Выступавшие указали, что гидротехнические цементы имеют большое значение для Среднеазиатских республик, где осуществляется одна из великих строек коммунизма — строительство Главного Туркменского канала. Применение местных материалов, которые улучшают качество цемента,

* Г. Маленков. Отчетный доклад XIX съезду партии о работе Центрального Комитета ВКП(б). Из-во «Правда», 1952., стр. 62.

имеет большое практическое значение. Были высказаны пожелания об испытании влияния добавок поверхностно-активных веществ на отдельные стадии схватывания и твердения цемента.

Акад. С. И. Вольфкович в докладе «Вопросы химии и технологии минеральных удобрений в Средней Азии» отметил, что химизация сельского хозяйства выдвигает перед химией, технологией и агрохимией актуальные задачи планомерного изучения оптимальных условий применения минеральных и органических удобрений в конкретных условиях Средней Азии, а также условий наиболее целесообразного их производства, с учетом сырьевых и энергетических ресурсов и современных успехов агробиологии. Докладчик привел данные об эффективности одной тонны питательных элементов различных удобрений, средние дозы на гектар посевной площади и соотношения питательных элементов в удобрениях для разных почв и сельскохозяйственных культур.

Наличие месторождений фосфатов, серы, сульфидных руд, калийных и других солей, гидроэнергетических и топливных ресурсов в Среднеазиатских республиках, наряду с большой потребностью в удобрениях и их высокой эффективностью, делает весьма актуальной задачу дальнейшего развития здесь производства минеральных удобрений, особенно фосфорных и азотных.

Наряду с расширением производства суперфосфата, необходимо изучить и реализовать методы улучшения физических свойств суперфосфата, повышения концентрации P_2O_5 и устранения неблагоприятного влияния на технологию магнезиальных соединений. В первую очередь необходимо эффективно решить трудную задачу обогащения фосфоритов и освоить процессы аммонизации суперфосфата и его гранулирования. В случае аммонизации суперфосфата аммиакатами можно получить фосфорно-азотное удобрение с соотношением питательных элементов, близким к требуемому для основного предпосевного внесения.

Может быть получено другое концентрированное удобрение — преципитат (дикальцийфосфат), содержащее от 32 до 44% P_2O_5 в цитратнорастворимой форме. Большой интерес представляет технически чистый дикальцийфосфат в качестве весьма эффективного кормового средства в животноводстве.

Экономичным и перспективным процессом получения преципитата с одновременным получением нитратов кальция или аммония является комплексный процесс разложения фосфатов азотной кислотой. В этом процессе сырье используется полностью. В СССР рядом исследователей разработано несколько химико-технологических схем азотнокислотной переработки фосфатов не только с раздельным получением дикальцийфосфата и нитрата, но и с получением сразу двойных (азотно-фосфорных) и тройных (азотно-фосфорно-калийных) удобрений.

В связи с развитием гидроэлектростроительства перспективный интерес представляет осуществление электротермического процесса получения фосфорной кислоты и ее солей — концентрированных удобрений и кормовых средств. В докладе были освещены также другие термические и термощелочные методы переработки фосфатов. Из азотных удобрений наиболее целесообразным видом является аммиачная селитра. Цианамид кальция является не только азотным удобрением, но, как установлено, и дефолиантом хлопчатника и обладает гербисидными свойствами. Возможно, что вопрос о развитии его производства в требуемых размерах потребует дополнительного рассмотрения. Расширение производства карбамида (мочевины) и его применение в сельском хозяйстве определяются экономикой его получения. Калийные удобрения целесообразно применять в Средней Азии в виде высокопроцентных солей — хлорида и сульфата калия (в перспективе, возможно, и нитрата калия). Часть удобрений целесообразно применять в виде тукосмесей. Подходящим компонентом для тукосмесей является преципитат — дикальцийфосфат. Выполнение директив XIX съезда КПСС по туковой промышленности в пятом пятилетии выдвигает перед научно-исследовательскими организациями большие и неотложные теоретические и практические задачи.

Доклад академика С. И. Вольфковича вызвал значительный интерес у присутствующих на заседании; был задан ряд вопросов. В обсуждении доклада приняли участие канд. техн. наук М. Н. Набиев, члены-корр. АН СССР А. Ф. Капустинский, А. Д. Петров, академик М. М. Дубинин, действ. член АН Узб. ССР А. С. Садыков.

Второе заседание Объединенной сессии под председательством акад. В. М. Родионова и вице-президента АН Узб. ССР С. Ю. Юнусова состоялось 25 октября в Доме ученых. На этом заседании первым был заслушан доклад действительного члена АН Узб. ССР С. Ю. Юнусова, в котором он сообщил об итогах исследования алкалоидоносных растений Средней Азии и их алкалоидов, выполненных в лаборатории химии алкалоидов Института химии АН Узб. ССР на базе флоры Средней Азии. За время существования лаборатории проанализировано около 3000 видов растений, в числе которых выявлен ряд ценнейших алкалоидоносных видов. Содержание, а также количественные и качественные изменения алкалоидов в различных органах растения изучались в зависимости от условий произрастания растений и по периодам вегетации. Выявлены некоторые закономерности, относящиеся к динамике накопления и образования алкалоидов в растениях. Выяснено, что зеленая часть алкалоидоносных растений (стебли и листья) содержит максимум алкалоидов до цветения и плодоношения; в подземных частях и коре количество алкалоидов за это время становится меньше.

После окончания вегетации в сухой траве и в листьях остается незначительное количество алкалоидов, которые переходят в подземную часть и в семена, а у древесных пород — в кору.

Докладчиком с сотрудниками выделено более 35 новых алкалоидов: строение пяти алкалоидов из этого числа доказано полностью, а около десяти алкалоидов — частично; остальные алкалоиды изучаются.

В обсуждении доклада приняли участие академики В. М. Родионов, М. М. Дубинин, С. И. Вольфкович, член-корр. АН СССР Б. А. Арбузов, проф. Г. П. Меньшиков и др., которые дали высокую оценку проведенным работам, отметили правильность направления исследований — изыскание алкалоидов в связи с вегетацией и указали на их большое теоретическое и практическое значение.

Действительный член Академии наук Узб. ССР А. С. Садыков доложил об итогах исследований по химии алкалоидов анабазиса. Остановившись на работах А. П. Орехова и Г. П. Меньшикова в этой области, докладчик сообщил об исследованиях по изучению продуктов превращения анабазина и побочных алкалоидов, получаемых из анабазиса, выполненных в руководимой им лаборатории Института химии АН Узб. ССР. Докладчику удалось разработать несколько методов, которые позволили получать анабазин и лупинин в значительном количестве и достаточной чистоты. Производилось окисление анабазина, его производных и смеси анабазина и лупинина различными окислителями. В результате удалось выяснить ход течения реакций окисления.

Одной из интересных реакций вляется расщепление анабазина по связи С—С при помощи хлористого алюминия или металлического натрия. Подробное изучение этой реакции с анабазином и другими алкалоидами (никотин, сальсолидин) позволило предположить механизм течения процесса. Сульфирование анабазина пиридинсульфотриоксидом и серной кислотой в различных условиях дает возможность высказать предположение о различном характере вторичного азота, ядра пиперидина — анабазина. Получены и охарактеризованы различные продукты сульфирования анабазина и его производных. Изучена также реакция акрилонитрила с анабазином. При цианэтилировани анабазина выявлено влияние воды на скорость течения этой реакции, что объясняется докладчиком частичным образованием гидрата аммониевого основания, который и является катализатором. Широко изучались реакции аминирования анабазина и его производных. Ацетильные производные аминоанабазинов переданы для фармакологического изучения.

Наряду с изучением химии анабазина производятся исследования побочных алкалоидов анабазина. Синтезированы различные производные лупинина. Разрабатываются методы выделения отдельных алкалоидов из смеси оснований. Изучаются продукты расщепления афиллина и афиллидина амидом натрия.

В обсуждении доклада приняли участие академики В. М. Родионов, М. М. Дубинин, член-корр. АН СССР Н. И. Никитин, проф. Г. П. Меньшиков и др., которые дали высокую оценку проведенным исследованиям по изучению анабазина. Выступавшие отметили, что работа, начатая А. П. Ореховым и Г. П. Меньшиковым, нашла достойных продолжателей в Институте химии АН Узб. ССР. Создано много интересного в препаративном отношении.

Акад. В. М. Родионов в своем докладе дал обзор состояния исследований и изложил очередные задачи в области химии алкалоидов и дальнейшего изучения нашей алкалоидоносной флоры. В докладе были рассмотрены открытия растительных оснований в начале XIX в. (морфий, хинин, цинхонин, кокаин), а также изучение их свойств и строения и значение этих исследований для развития теоретической и препаративной органической химии. Первые попытки подойти к синтезам морфия и хинина привели к синтезу многих важных соединений. Не меньшее значение для развития химии гетероциклических соединений имело изучение свойств хинина, а также побочных алкалоидов, выделенных из хинной корки. Побочные алкалоиды опия привели к созданию химии изохинолина. Первые неудачные попытки синтеза хинина привели к созданию синтетических красителей и приготовлению замечательных лекарственных препаратов пиразолонового ряда: антипирина, пирамидона, анальгина и других ценных медикаментов. Работы по созданию заменителей морфия оказались очень успешными и дали несколько фармацевтических ценных препаратов (демерол, советский промедол, по болеутоляющим свойствам превосходящий морфий, и др.). Аналогичные результаты были получены и при исследовании кокаина и других алкалоидов.

Основное значение химии алкалоидов состоит в том, что она ведет к углубленному изучению гетероциклических соединений и к созданию новых веществ, ценных в теоретическом, биологическом и практическом отношениях. Многое, однако, в этой области остается неразрешенным и недоработанным. Нет общепринятого представления о функциональной роли алкалоидов в жизни растений, не полностью установлено значение вегетационного периода для образования алкалоидов в растении. Эти исследования, которые могут иметь и практические результаты, требуют большой совместной работы химиков-органиков и ботаников-физиологов.

Недостаточно уделяется внимание всестороннему изучению активного начала алкалоидоносных растений. В большинстве случаев изучаются только сами алкалоиды и в пренебрежении остаются органические кислоты, с которыми алкалоиды связаны. Трудно думать, что кислотная часть не имеет биологического значения. На комплексное

изучение должно быть обращено значительно большее внимание. Кроме этих ближайших задач, очень важно выяснить факторы образования алкалоидов в растении и разрешить некоторые другие проблемы, тесно связанные с физиологией растений. Наряду с этим предстоит большая работа по дальнейшему изучению нашей алкалоидоносной флоры.

Доклад вызвал большое число вопросов и высказываний, в которых приняли участие академик М. М. Дубинин, действительные члены АН Узб. ССР С. Ю. Юнусов, А. С. Садыков, член-корр. АН СССР И. Н. Назаров, член-корр. АН Узб. ССР И. П. Цукерваник, проф. Г. П. Меньшиков и др.

Третье заключительное заседание Объединенной научной сессии под председательством члена-корр. АН СССР Б. А. Арбузова и действ. члена АН Узб. ССР А. С. Садыкова состоялось 28 октября в Доме ученых. Открывая заключительное заседание объединенной сессии, академик-секретарь Отделения химических наук АН СССР акад. М. М. Дубинин сообщил участникам заседания о полученном печальном известии — о смерти выдающегося советского физико-химика академика Владимира Александровича Кистяковского. Всем известные выдающиеся исследования Владимира Александровича в свое время сыграли большую роль в развитии советской электрохимии и учении о коррозии. Участники заседания почтили память В. А. Кистяковского вставанием.

Первым был заслушан доклад члена-корр. АН Узб. ССР И. П. Цукерваника «О реакциях ацетилена с ароматическими соединениями», в котором были изложены исследования, основанные на материале по алкилированию ароматического ядра двухфункциональными соединениями.

В реакциях с бензолом установлено, что добавки $FeCl_3$ и некоторых других веществ к $AlCl_3$ повышают относительный выход низкокипящих фракций, в которых в этих случаях содержится стирол (до 15% от общего выхода продуктов). Таким образом, доказана возможность направления конденсации по схеме $CH \equiv CH + H.Ar \rightarrow ArCH = CH_2$, что опровергает представления прежних исследований о невозможности получения винильных ароматических соединений по этой схеме реакции и намечены пути к созданию условий для получения более высоких выходов винильных соединений.

Детально изучены конденсации диметиланилина с ацетиленом, хлористым винилом и уксусным альдегидом в присутствии $AlCl_3$ и других катализаторов. Найдены условия для получения ди(n-диметиламинофенил)этана (до 40% от теории). Расшифрованы продукты аномальных реакций; продукты эти являются лейкооснованиями ди- и трифенилметановых красителей.

Ранее недоступные и потому мало изученные 1,1-диарилэтаны представляют значительный интерес как исходные вещества для различных синтезов; некоторые из них могут быть непосредственно использованы (компоненты смазочных масел, антиокислители и др.). Изучалось хлорирование, нитрование и сульфирование дифенилэтана и других веществ этого ряда. Продукты хлорирования и нитрования являются аналогами известных инсектисидов типа ДДТ; их свойства детально изучаются.

В обсуждении доклада приняли участие академики В. М. Родионов, М. М. Дубинин, действ. член АН Узб. ССР С. Ю. Юнусов, члены-корр. АН СССР И. Н. Назаров, Б. А. Арбузов, А. Д. Петров и др.

Член-корр. АН СССР И. Н. Назаров в докладе «Синтез обезболивающих веществ» дал краткий обзор состояния исследований по синтезу обезболивающих веществ, указал, что до последнего времени единственным препаратом обезболивающего действия был морфин — одно из первых органических веществ, выделенных в чистом виде в начале XIX в. и нашедших медицинское применение, и изложил выполненные под его руководством работы по синтезу новых обезболивающих веществ.

Проблема синтеза обезболивающих веществ сводится главным образом к разработке простых и доступных методов получения γ-пиперидонов. Важным шагом вперед в исследованиях по синтезу обезболивающих веществ явились работы, выполненные под руководством докладчика, по созданию новых простых методов получения гетероциклических соединений, в частности γ-пиперидонов, на основе ацетилена. Основные реакции в этих исследованиях сводятся к конденсации кетонов с винилацетиленом. Следующим этапом по пути синтеза обезболивающих веществ является введение в молекулу γ-пиперидонов на место карбонильной группы фенильного радикала и эфирной группировки. Последней задачей в синтезе этих веществ является этерификация 4-фенил-4-пиперидолов и их превращение в сложные эфиры органических кислот. Синтезированные докладчиком соединения подвергались всестороннему испытанию на физиологическую активность под руководством проф. М. Д. Машковского.

Доложенные синтезы представляют собой важный этап в развитии химии обезболивающих веществ, так как эти соединения по совокупности своих свойств являются самыми лучшими обезболивающими средствами по сравнению со всеми другими подобными препаратами, известными в настоящее время (морфин, лидол, фенадон и др.). Наряду с высокой обезболивающей активностью, они сравнительно мало токсичны, в 3—5 раз активнее морфина и, что особенно важно, лишены повидимому, многих отрицательных свойств последнего (привыкание, побочные явления). В промедоле медицина получает оригинальный отечественный препарат с весьма высокой активностью и обширной областью применения. Промедол—не последнее слово синтетической орга-

нической химии. В ближайшем будущем следует ожидать появления новых веществ с аналогичными свойствами.

В обсуждении доклада приняли участие академики В. М. Родионов, М. М. Дубинин, действ. члены АН Узб. ССР А. С. Садыков, С. Ю. Юнусов, член-корр. АН СССР Б. А. Арбузов, член-корр. АН Узб. ССР И. П. Цукерваник и др.

Канд. хим. наук Х. У. Усманов в своем докладе «Новое в физико-химическом исследовании хлопкового волокна» изложил результаты впервые поставленных систематических исследований хлопкового волокна большого числа селекционных сортов, полученных в лаборатории природных полимеров Института химии АН Узб. ССР совместно с другими институтами АН Узб. ССР. На основе полученных результатов и данных других исследователей хлопкового волокна докладчик сделал следующие заключения:

Химический состав волокон разных селекционных сортов различен. Это различие касается всех основных веществ волокон. Резко отличен состав волокон разного возраста. Степень полимеризации целлюлозы у разных сортов различна и растет с возрастом. Этот рост связан со скороспелостью данного сорта хлопчатника, т. е. со сроком его созревания.

Сорбционные свойства очищенных хлопковых волокон, мало отличаясь по сортам, сильно варьируют в зависимости от возраста волокна. Сорбционная способность волокна с возрастом падает, причем это падение различно у разных селекционных сортов и тоже связано со скороспелостью этих сортов. Кинетика сорбции и десорбции воды хлопковым волокном сильно замедлены. Это выдвигает целесообразность конструкции хлопкосушилок слоевого типа.

Зависимость между увеличением прочности и возрастом волокна у разных сортов различна. Кривая зависимости деформации хлопковых волокон от их влажности имеет резко выраженный S-образный вид, причем перегиб кривой деформации на всех целлюлозных волокнах вообще соответствует одинаковой относительной влажности.

В обсуждении доклада приняли участие академик М. М. Дубинин, действ. члены АН Узб. ССР А. С. Садыков, С. Ю. Юнусов, члены-корр. АН СССР Н. И. Никитин, В. А. Каргин, д-ра наук П. И. Зубов, В. И. Иванов, проф. Г. Д. Вовченко, научн. сотрудники А. С. Султанов, Л. В. Смолина и др.

Заключительным докладом на третьем заседании сессии было сообщение члена-корр. АН СССР В. А. Каргина о механизме деформации кристаллических полимеров.

Докладчик отметил, что при деформации аморфных полимеров все свойства материала изменяются непрерывно и полимер постепенно переходит от исходного изотропного образца к анизотропной, высокоориентированной нити. Деформация кристаллических полимеров рассматривалась так же, как деформация аморфных веществ, но содержащих определенное количество твердых частиц — кристалликов полимера, играющих роль наполнителей. Исследование механических свойств кристаллических полимеров на примерах полиамидов, полиэтилена, гуттаперчи и других полимеров показало резкие отличия в поведении этой группы полимеров. При больших деформациях изменение свойств этих полимеров происходит не непрерывно, а скачком, путем резкого перехода изотропного материала сразу в высокоориентированную нить.

На основании исследования изменения полимеров при больших деформациях было высказано предположение, что деформация кристаллических полимеров осуществляется путем фазового превращения кристаллов полимеров. При этом те кристаллы, которые находятся перпендикулярно или под большими углами по отношению к направлению действия силы, разрушаются, а в то же время создаются новые кристаллы, расположенные по направлению действия силы.

Предположение, что большие деформации кристаллических полимеров осуществляются через фазовое превращение кристаллической части, было непосредственно доказано путем электронографического изучения изотропных и растянутых пленок полиэтилена. Оказалось, что при переходе полиэтилена в ориентированное состояние возникает кристаллическая модификация, несколько отличающаяся от кристаллов в изотропном полиэтилене. Самый характер изменения текстуры при ориентации также указывает на исчезновение тех кристаллов, которые существовали в исходном изотропном полимере, и на появление новых кристаллов, расположенных по направлениям растягивающего усилия.

Механические свойства кристаллических полимеров определяются особенностями строения и свойств кристаллической части, принимающей активное участие в процессах деформации материала. Особенно наглядно отличие механических свойств кристаллических и аморфных полимеров было показано на примере натурального каучука, который может быть получен в обоих состояниях при одной и той же температуре.

В обсуждении доклада приняли участие академик М. М. Дубинин, действ. член АН Узб. ССР А. С. Садыков, д-ра наук Н. В. Михайлов, В. И. Иванов, К. Г. Трофимов, Б. Г. Запрометов и др.

Участники Объединенной сессии с огромным воодушевлением приняли приветственое письмо И. В. Сталину.

Помимо заседаний сессии был проведен ряд совещаний по отдельным вопросам с детальным рассмотрением направлений и содержания работ узбекских ученых.

1) Совещание по химии минеральных удобрений

Совещание по химии минеральных удобрений, проведенное в Институте химии АН Узб. ССР под руководством акад. С. И. Вольфковича, имело два пленарных и одно лабораторное заседания, на которых были заслушаны и обсуждены следующие доклады:

«Физико-химический анализ процессов азотнокислотной переработки фосфатов», акад. С. И. Вольфкович; «Некоторые итоги работы лаборатории удобрений Института химии АН Узб. ССР», канд. техн. наук М. Н. Набиев; «Распределение соединений фтора по фазам при азотнокислотном разложении фосфоритного сырья», мл. научн. сотрудник Р. А. Аблязина; «Азотнокислотное разложение фосфоритов Кара-тау, с осаждением кальция сульфатом натрия», преподаватель Хим-тех. факультета Среднеазиатского педагогич. института Ф. М. Мирзаев; «Агрохимические требования к фосфорным и азотным удобрениям», канд. с.-х. наук Б. П. Мачигин.

В работе совещания приняло участие около 60 человек, среди которых представители министерств, туковых заводов, ряда институтов АН Узб. ССР, Научного института по удобрениям и инсектофунгисидам им. Самойлова, научно-исследовательского института хлопка Министерства хлопководства СССР.

В обсуждении докладов приняли активное участие многие участники совещания. В широкой дискуссии, развернувшейся по этим докладам, наряду с химиками и технологами, принимали участие биологи, геологи и агрономы, что позволило комплексно, разносторонне рассмотреть вопросы о желательном ассортименте удобрений и увязать некоторые вопросы технологии с сырьевыми ресурсами Средней Азии.

Совещание отметило, что выполнение директив XIX съезда КПСС, предусматривающих увеличение производства минеральных удобрений в 1955 г. по сравнению с 1950 г. на 88% и создание заделов в строительстве заводов минеральных удобрений, обеспечивающих необходимое развитие производства в последующие годы, должно идти как по пути усовершенствования, интенсификации производственных процессов, улучшения физико-химических свойств удобрений и изыскания лучших приемов внесения удобрений в почву, так и по пути строительства заводов новых видов удобрений. Эти мероприятия должны способствовать не только увеличению производства дополнительного количества минеральных удобрений, но и повышения их агрохимической эффективности.

Тематика лаборатории удобрений Института химии АН Узб. ССР признана целеустремленной в направлении решения задач улучшения физико-химических свойств азотных и фосфорных удобрений и увеличения ресурсов этих удобрений на базе азотнокислотной переработки фосфоритного сырья. Результаты опытов Научно-исследовательского института хлопка о целесообразности применения при подкормке мелких гранул, полученных в качестве отсева при производстве гранулированного суперфосфата, отмечены как имеющие практическое значение для технологии удобрений.

Для освещения вопросов агрохимической ценности свежеосажденного трикальцийфосфата в продуктах азотнокислотной переработки фосфатов намечено провести вегетационные и полевые опыты с этой формой фосфатов в отдельности и в смеси с аммиачной селитрой на солончаковых почвах Средней Азии. Признано необходимым продолжение работ по уточнению целесообразных соотношений полезных компонентов удобрений (P_2O_5 и K_2O) в сложных и смешанных удобрениях в зависимости от периода вегетации хлопчатника. Рекомендовано усилить работу по изысканию новых дефолиантов хлопка из недефицитных и менее токсичных для животных веществ. В связи с важностью применения внекорневой подкормки растений с самолетов желательно работать над изготовлением для этой цели сухих высокопроцентных удобрений: аммонизированного двойного суперфосфата, а также соответствующих растворов. Признано целесообразным обсуждение на отдельном совещании задач и перспектив использования среднеазиатских солевых ресурсов.

2) Совещание по химии и физико-химии хлопка

Совещание по химии и физико-химии хлопка, состоявшееся в Доме ученых под руководством члена-корр. АН СССР В. А. Каргина, имело три заседания, на которых были заслушаны и обсуждены следующие доклады:

«О некоторых современных вопросах теории строения целлюлозы», д-р техн. наук В. И. Иванов; «Современные методы химического исследования тонкой молекулярной структуры хлопковой целлюлозы», д-р хим. наук Е. Д. Каверзнева; «Об экспериментальных данных по физико-химии хлопкового волокна в разные периоды его вегетации», канд. хим. наук Х. У. Усманов; «Изменения технологических свойств хлопкового волокна в зависимости от возраста коробочек», канд. техн. наук М. К. Александров; «Об основных итогах и перспективах исследований селекционных сортов хлопка», канд техн. наук В. В. Лайков.

В работе совещания приняли активное участие около 70 научных работников и специалистов в области агробиохимии, селекции и технологии первичной

обработки хлопка, среди которых представители Института химии АН Узб. ССР, Института сельского хозяйства АН Узб. ССР, Института органической химии АН СССР, Центрального научно-исследовательского института хлопчатобумажной промышленности, Центрального научно-исследовательского института хлопковой промышленности, Научно-исследовательского института хлопка, Среднеазиатского государственного университета, Физико-технического института АН Узб. ССР, Ташкентского текстильного института, а также других научных учреждений и селекционных станций Узбекистана и Таджикистана.

В докладах В. И. Иванова и Е. Д. Каверзневой были изложены новые данные о химической неоднородности строения молекулы целлюлозы и высказаны предположения о связи этих явлений с процессами образования целлюлозы в растениях и химической обработкой хлопкового волокна.

В докладах Х. У. Усманова, М. К. Александрова и В. В. Лайкова были приведены новые данные об изменении структуры химических и технологических свойств хлопкового волокна в процессе вегетации хлопчатника и, в частности, наиболее интересные из них о зависимости длины, тонины, прочности, сорбционной способности хлопкового волокна и молекулярного веса хлопковой целлюлозы от времени созревания хлопка.

По ряду этих важнейших технических показателей хлопкового волокна установлен оптимум их изменения от времени созревания, что до сих пор не нашло своего полного объяснения и не учитывается в теории и практике селекции и выращивания хлопчатника. Вместе с тем, это указывает на новые пути и возможности еще большего направленного воздействия на развитие хлопчатника с целью дальнейшего повышения эффективности его производства.

В дискуссии, развернувшейся по этим докладам, в ходе которой выступали химики, биохимики, технологи и селекционеры, были высказаны пожелания о дальнейшем, более конкретном, применении данных о химической неоднородности строения молекулы целлюлозы к задачам изучения химии хлопка в процессе его роста с целью изыскания путей и способов управления им. Кроме того, обращалось внимание на своевременность и целесообразность постановки перед научными учреждениями Узбекистана новых задач по очистке хлопка-сырца путем использования современных достижений химии целлюлозы, на продолжение исследований по направленному окислению спутников целлюлозы в хлопковом волокне, которые могли бы привести в будущем к созданию более рациональных способов очистки хлопка-сырца от загрязнений и благодаря этому к улучшению переработки хлопка в текстильной промышленности и повышению эксплуатационных качеств изделий из него.

Были детально обсуждены многие конкретные вопросы теории и практики производства хлопка, связанные с изучением механизма возникновения и дальнейшего улучшения в нем по мере созревания технически важных химических и физико-механических свойств. Одновременно с этим было уделено внимание перспективным задачам науки в этой области, а также путям и методам постановки комплексных исследований, направленных на нахождение более точных сведений о закономерностях связи свойств хлопка с условиями его роста. Подчеркивалась необходимость разработки химических и физико-химических методов ускоренного контроля созревания хлопкового волокна на всем протяжении его вегетационного периода.

Отмечалось, что это совещание является первым комплексным совещанием с участием химиков, специалистов в области химии и физики хлопковой целлюлозы, и что подобные совещания необходимы и в будущем.

3) Совещание по химии алкалоидов

Совещание по химии алкалоидов было проведено в малом конференц-зале Президиума АН Узб. ССР под руководством академика В. М. Родионова. Состоялось три заседания, на которых было заслушано 14 докладов по оригинальным работам в области химии алкалоидов:

«Итоги исследования алкалоидов ряда 1-метилпирозидина», д-р хим. наук Г. П. Меньшиков; «Алкалоиды безвременника великолепного», канд. хим. наук В. В. Киселев; «Исследование алкалоидоносных растений Средней Азии», канд. ботан. наук Е. Е. Короткова; «Сульфирование анабазина», ассистент кафедры химии растений САГУ О. С. Отрощенко; «Реакция цианэтилирования анабазина», аспирант кафедры химии растений САГУ Э. Х. Тимбекова; «Исследование алкалоидов: Haplophyllum (мл. научн. сотр. Г. Б. Сидякина); Aconitum и Delphinium (канд. хим. наук Н. К. Абудахирова); Aconitum Tellassicum (мл. научн. сотр. Г. Ф. Потемкин); Thalictrum minus (канд. хим. наук Н. Н. Прогрессов); Vinca erecta (аспир. Ин-та химии Ф. Ю. Юлдашев); Ungernia Severzowi (аспир. Ин-та химии Х. А. Абдуазимов); Lolium Cuniatum (мл. научн. сотр. С. Т. Акрамов); Thermopsis alterniflora (мл. научн. сотр. Щ. П. Пакудина); ядовитого сорняка из семейства бурачниковых (аспир. Ин-та химии Н. В. Плеханова): «Изомеризация псевдоэфедрина в эфедрин», мл. научн. сотр. Д. М. Гусева.

В работе совещания приняли участие около 70 научных работников институтов АН Узб. ССР, Среднеазиатского государственного университета и других научных учреждений г. Ташкента.

В ряде работ, выполненных под руководством Г. П. Меньшикова, установлено, что материнским веществом всех алкалоидов семейства бурачниковых является новая гетероциклическая система, названная 1-метилпиролизидином. Предложена новая рациональная классификация алкалоидов ряда 1-метилпиролизидина. Эти алкалоиды делятся на четыре группы левого гелиотридана, правого гелиотридана, левого псевдогелиотридана и правого псевдогелиотридана. Установлено, что при окислении аминоспиртов ряда 1-метилпиролизидина происходит изомеризация, в результате чего образуются две стереоизомерные кислоты. Докладчик считает, что роль и значение алкалоидов в жизни растения непосредственно связаны со строением алкалоидов. Алкалоиды различного строения могут играть совершенно разную роль для растения.

Из ядовитого сорняка из семейства бурачниковых М. В. Плехановой были выделены два новых алкалоида: инканин и инканидин, принадлежащие к этому же ряду 1-метилпиролизидина.

Из безвременника великолепного В. В. Киселевым были выделены три алкалоида: колхицин, колхамин и колхицерин. Доказано строение нового алкалоида колхамина, в основе которого лежит та же система, что и у колхицина. Отличается колхамин от последнего тем, что вместо ацетильной группы у азота стоит метильная; поэтому колхамин имеет явно выраженный основной характер. Установлено, что колхицерин является молекулярным соединением колхицина и колхамина.

Е. Е. Короткова изложила итоги исследования флоры Узбекистана и сопредельных республик на алкалоидоносность. Растения обследовались в различные периоды вегетации в разных местах произрастания и по вегетативным органам. Составлен список алкалоидоносных растений Средней Азии, включающий до 2300 растений, который готовится к печати. Так же обследованы на алколоидоносность сорняки, засоряющие хлебные злаки.

О. С. Отрощенко сообщил о реакциях сульфирования анабазина пиридинсульфотриоксидом и серной кислотой. При этом была выделена и охарактеризована α, β-дипиридилсульфокислота, в которой сульфогруппа находится в α-замещенном ядре пиридина. Попутно были разработаны хлоргидратный метод выделения анабазина из смеси анабазин-лупинин и фотоколориметрический метод определения анабазина в сумме алкалоида.

Э. Х. Тимбекова сообщила о реакциях анабазина с акрилнитрилом в различных растворителях. Получен и охарактеризован N,β-пропиланабазин, который подвергался дальнейшим превращениям, в результате чего синтезировано до 12 препаратов, переданных на фармакологическое испытание. Из некоторых видов Haplophyllum Г. Б. Сидякиной было выделено два новых алкалоида: хаплоперин и хаплофин. Установлено, что оба эти алкалоида относятся к группе хинолина и предложена структурная формула хаплофина. В одном из видов изучено содержание алкалоидов и их качественное соотношение в зависимости от периода вегетации. Из трех видов Delphinium Н. К. Абудахировой было выделено пять новых алкалоидов и частично доказано строение трех алкалоидов: дельсемина, дельсемидина и дельфатина. Из одного вида Delphinium выделено два препарата, являющихся заменителями кураре. Препараты проходят клинические испытания и приняты Государственным фармакопейным советом. Начаты работы по выявлению основного скелета аконитовых алкалоидов. Из надземной части Aconitum tellassicum Г. Ф. Потемкиным были выделены два известных алкалоида — талатизин и талатизамин. Уточнена развернутая формула талатизамина. Ведутся исследования по установлению строения ядра талатизамина.

Из Thalictrum minus Н. Н. Прогрессовым было выделено пять новых алкалоидов. Установлено, что алкалоид таликмин и таликмидин являются производными апорфина. Доказано строение таликмидина и на основании ряда закономерностей для апорфиновых алкалоидов предложена структурная формула таликмина. Из надземной части растения Vinca erecta Ф. Ю. Юлдашевым был выделен алкалоид минорин. Из корней растения выделены и охарактеризованы три новых алкалоида винканин, винканидин и основание № 3. На основании реакций дегидрирования установлено, что винканин содержит индольное и пиридиновое ядра. Изучено изменение содержания и соотношения алкалоидов по периодам вегетации.

Х. А. Абдуазимовым исследованы выделенные из растения Ungernia Severzowi — тацетин и два новых алкалоида — унгерин и унгеридин. Предложены развернутые формулы этих двух алкалоидов. Установлено, что унгерин принадлежит к ряду фенантридина. Окислением унгерина доказано положение метилендиокси-группы. При исследовании ядовитого злака Lolium cuniatum С. Т. Акрамовым был выделен и охарактеризован новый алкалоид лолин. По предварительным данным этот алкалоид является производным пирролидина.

Из семян растения Termopsis alterniflora Щ. П. Пакудиной выделено пять оснований: цитизин, пахикарпин, альтернин, альтернидин и алкалоид № 5. Доказано, что альтернин и альтернидин являются продуктами конденсации цитизина с дихлорэтаном; альтернин представляет собой дицитизинэтан, альтернидин — цитизинхлорэтан. На основе цитизина синтезирован ряд препаратов, которые переданы на фармокологическое исследование. Надземная часть растения изучена на содержание алкалоидов по периодам вегетации. В ранний период вегетации надземная часть растения может служить промышленным сырьем для получения цитизина.

В. М. Гусевой разработана методика изомеризации кислого сульфата псевдоэфедрина с выходом до 90% эфедрина. Ведутся поиски растворителя для выделения эфедрина после изомеризации в производственных условиях.

Все доклады вызвали оживленные прения, давшие очень много ценного участникам совещания, вполне убедившимся, что работа в области химии алкалоидов в Узбекистане ведется очень интенсивно и дает очень ценные результаты. Выступавшие в прениях подчеркивали оригинальное направление работ лаборатории, руководимой действительным членом АН Узб. ССР С. Ю. Юнусовым, и особенно отмечали установленные работниками лаборатории некоторые закономерности, относящиеся к динамике накопления и образования алкалоидов в растениях. Особо следует отметить доклад проф. Г. П. Меньшикова, в котором были изложены многолетние работы автора по пиролизидиновым алкалоидам. Докладчик дал новую рациональную классификацию этих соединений и высказал ценные соображения о роли алкалоидов в растениях. Доклад В В. Киселева внес полную ясность в вопрос о строении колхицерина и колхалина.

12 докладов сотрудников действ. членов АН Узб. ССР С. Ю. Юнусова и А. С. Садыкова дали яркое представление о направлении работ в Академии наук Узб. ССР. Следует отметить, что в сравнительно короткий срок сотрудниками лаборатории С. Ю. Юнусова под руководством Е. Е. Коротковой исследовано около 70% всех растений Узбекистана.

4) Совещание по органическому синтезу

Совещание по органическому синтезу проводилось на Химическом факультете Среднеазиатского государственного университета под председательством члена-корр. АН СССР А. Д. Петрова. Общее число участников совещания — около 80 человек. Были заслушаны следующие доклады:

«Гидрогенизация фурфурола», сотрудники Института химии АН Узб. ССР А. С. Султанова и Б. А. Масленникова; «Нефти нижнего Узбекистана», С. Д. Гусинская (кафедра органической химии САГУ); «Циклоалкилирование ароматических соединений», Н. Г. Сидорова (кафедра органической химии САГУ); «Радикальное алкилирование ароматических соединений», Е. А. Вдовцова (кафедра органической химии САГУ); «Алкилирование акрилнитрилом», А. В. Гребенюк (кафедра органической химии САГУ).

По заслушанным докладам развернулись оживленные прения, в которых был дан ряд критических замечаний и практических рекомендаций. Было отмечено практическое значение исследований по изучению фурфурола. Было отмеченочто исследования школы И. П. Цукерваника по алкилированию представляют не только практический, но и большой теоретический интерес, так как они освещают механизм процесса алкилирования и открывают новые пути синтеза углеводородов рядов дифенила и дициклогексила, представляющих интерес в качестве модельных углеводородов керосиновых фракций нефтей.

5) Совещание по химии нефти и угля

Совещание по химии нефти и угля, состоявшееся в Химическом институте АН Узб. ССР под председательством члена-корр. АН СССР А. Д. Петрова, заслушало доклады заведующих лабораториями нефти и угля, канд. хим. наук Г. Х. Коджаева и канд. хим. наук Д. Т. Забрамного об итогах выполненных работ. В заседании приняло участие 30 научных сотрудников Института химии АН Узб. ССР и кафедры химии САГУ.

В прениях по работам лаборатории угля было отмечено, что основное внимание должно быть уделено проблеме расширения ресурсов коксуемых углей не только гидрогенизацией, но и другими более дешевыми методами.

* * *

Кроме состоявшихся докладов на заседаниях сессии и тематических совещаниях, члены Отделения по приглашению местных научных и общественных учреждений сделали ряд докладов по вопросам, интересующим научную химическую общественность г. Ташкента.

26 октября в помещении Химического факультета Среднеазиатского гос. университета состоялось заседание Ташкентского отделения Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева, в котором были заслушаны доклады членов-корр. АН СССР А. Д. Петрова и Б. А. Арбузова.

Член-корр. АН СССР А. Д. Петров коротко осветил научную деятельность А. М. Бутлерова и его учеников казанского периода и подробно остановился на исследованиях А. М. Бутлерова и его учеников в петербургский период его деятельности. Особое внимание А. Д. Петров уделил знаменитым синтезам бутлеровской школы при

помощи цинкорганических соединений. А. Д. Петров дал полный обзор научных работ учеников А. М. Бутлерова по Петербургу и ярко охарактеризовал значение этих работ для развития органической химии.

Доклад члена-корр. АН СССР Б. А. Арбузова был посвящен обзору основных направлений работ акад. А. Е. Арбузова и его учеников: а) по синтезу органических производных фосфора; б) по исследованиям комплексных соединений фосфористых эфиров с солями некоторых металлов; в) применению некоторых физических методов к исследованию структуры органических производных фосфора.

Член-корр. АН СССР А. Ф. Капустинский в Средне-Азиатском государственном университете сделал доклад «О применениях физической химии в геохимии и минералогии», в котором на ряде примеров было рассмотрено влияние высоких давлений, господствующих в недрах земного шара, на электронные оболочки атомов и переход атомов в «металлическое состояние». С точки зрения теории строения атома и термодинамики была обоснована теория зонального строения земного шара и даны общие положения о последовательности полиморфных изменений кристаллов при росте температуры и давления, существенные для генетической минералогии.

Акад. С. И. Вольфкович в Политехническом институте сделал доклад на тему «Условия кристаллизации нитратных солей» и на Чирчикском электрохимическом комбинате — на тему «Новые методы производства азотных и фосфорных соединений».

Акад. А. Н. Теренин в Среднеазиатском университете сделал доклад на тему «Некоторые проблемы фотоэлектрохимии».

Проф. Г. Д. Вовченко в Доме ученых и на собрании рабочих и инженерно-технических работников завода «Красный двигатель», а также на собрании интеллигенции г. Самарканда сделал доклад на тему «Дворец советской передовой науки — МГУ».

На многолюдном собрании широких кругов интеллигенции г. Самарканда, состоявшемся в Узбекском государственном университете, акад. М. М. Дубинин доложил об огромных задачах советской химической науки и техники; академик А. Н. Теренин сделал доклад о фотосинтезе. После докладов члены Отделения ответили на многочисленные вопросы участников собрания, имеющие прямое или косвенное отношение к химическим наукам.

Членами Отделения химических наук во время пребывания в г. Ташкенте был дан ряд консультаций работникам химических институтов г. Ташкента.

Участники сессии посетили могилу почетного академика И. А. Каблукова, скончавшегося в 1942 г. в г. Ташкенте.

Участники сессии посетили колхоз-миллионер им. Сталина, хлопковый колхоз и ряд промышленных предприятий.

Заключение

Сессия прошла успешно и оживленно. Все участники выездной сессии Отделения химических наук приняли активное участие в работах сессии. Следует отметить деловую обстановку на сессии, а также и интерес, который проявили к ее работе научные работники г. Ташкента и других городов Узбекистана, работники из соседних республик. Заседания Объединенной научной сессии и тематические совещания прошли организованно и продуктивно. Большая часть времени была затрачена на обсуждение докладов, что является самым ценным в работе научных сессий. Заседания всегда проходили при большом количестве участников. В первом заседании сессии приняло участие более 400 человек.

Особо следует отметить состоявшееся заседание в г. Самарканде, в котором приняли участие широкие круги интеллигенции города. На заседании присутствовало более 700 человек.

Московские и ленинградские химики познакомились с химиками Узбекистана, посетили химические лаборатории научных учреждений г. Ташкента и Самарканда. Научный контакт осуществлялся не только на заседаниях сессии и совещаний, но и путем личных бесед, консультаций и т. д., что принесло немалую пользу. Эта сессия явилась крупным шагом вперед в деле установления еще более тесного контакта между молодой химической наукой Узбекистана и центральными научно-исследовательскими учреждениями АН СССР.

Принятые на тематических совещаниях решения, а также обсуждение заслушанных на сессии докладов создали условия для достижения новых успехов в развитии химической науки в Узбекистане, способствуют повышению творческой активности ученых в борьбе за осуществление намеченных XIX съездом КПСС задач нового мощного подъема народного хозяйства страны. Нужно считать, что основные задачи объединенной сессии выполнены успешно.

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

Т-02010 Подписано к печати 26/I 1953 г. Тираж 4000 экз. Заказ 885
Формат бум. $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. 6 Печ. л. 16,44+2 вклейки Уч.-изд. л. 17,5
2-я типография Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 16 руб.